

Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triaziniumsalzen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

eingereicht von

Diplom-Ingenieur Michael Stefan Mättner
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Neunhoeffter
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Lindner
Tag der Einreichung:	05.05.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	30.06.2003

Darmstadt 2003

D17

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Neunhoeffter im Clemens Schöpf Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit vom April 1999 bis Juni 2003 angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in

M. Mättner, H. Neunhoeffter, *Synthesis and Reactions of 1,2,3-Triazinium Salts*, *Synthesis* **2003**, 3, 413-425.

Für meine Eltern
und Karen

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Neunhoeffler möchte ich für die wertvollen wissenschaftlichen Anregungen, die stete Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit danken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und das freundliche Arbeitsklima.

Herrn Dipl.-Ing. T. Goerten und Herrn Dipl.-Ing. M. Urban danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der in der Arbeit verwendeten *Gaussian* Berechnungen.

Herrn Dr. T. Hofmann gilt mein Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit in der wenigen verbliebenen Freizeit.

Frau P. Schmitt, Herrn Dipl.-Ing. M. an der Heiden und Herrn Dipl.-Ing. J. Hillerich möchte ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse danken. Ferner danke ich Herrn Dipl.-Ing. F. Raif, Herrn Dipl.-Ing. H. Wiederhold, Frau C. Cecarelli, Herrn J. Eckerich, Herrn S. Schneider und Herrn N. Bockler für die Versorgung mit Edukten im Rahmen der F-Praktika.

Frau K. Jungk, Herrn K.-O. Runzheimer und Herrn Dr. S. Braun gilt mein Dank für die schnelle Anfertigung der NMR-Spektren und die freundliche Diskussionsbereitschaft sowie besonders Herrn K.-O. Runzheimer für die zuverlässige Aufnahme zweidimensional korrelierter Spektren trotz der teilweise geringen Probenmengen.

Für die sorgfältige Aufnahme der Massenspektren und die schnelle Anfertigung hochaufgelöster Massenspektren möchte ich Frau A. Büttgen und Herrn Prof. Dr. J. J. Veith danken.

Ferner möchte ich Frau R. Lewerenz für die Durchführung der Elementaranaylsen sowie Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner und Frau S. Foro für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danken.

Anmerkungen

Im Text hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate. Die im Text hinter die Verbindungsamen in runde Klammern gesetzten Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch anstelle der Verbindungsamen im Text verwendet.

Bei Abbildungen von Verbindungen, die im tautomeren Gleichgewicht vorliegen, wird der Übersichtlichkeit wegen nur eines der möglichen Tautomeren dargestellt. Ebenso wird bei Abbildungen von Verbindungen, die als Racemate vorliegen, nur eines der beiden möglichen Enantiomere dargestellt.

Bei der Namensgebung von Verbindungen, die ein chirales Kohlenstoffatom enthalten und als Enantiomerenpaar vorliegen, wird zur Vereinfachung auf die stereochemischen Bezeichnungen verzichtet.

In der vorliegenden Arbeit werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung	DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
abs.	absolutiert	DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzochinon
Ac	Acetyl	DMF	Dimethylformamid
Acc	Akzeptorgruppe	DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen
Ar	Aryl	E	Elektrophil
B3LYP	Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr-Funktional	EI	Elektronenionisationsmassenspektrometrie
<i>t</i>Bu	<i>tert</i> -Butyl	ESA	Essigsäureanhydrid
<i>m</i>CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure	Et	Ethyl
COSY	Correlated Spectroscopy (Korrelationsspektroskopie)	FD	Felddissoziationsmassenspektrometrie

Het	Heterocyclus	R	Alkyl- oder Arylrest
HF	Hartree-Fock	s.	siehe
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchstes besetztes MO)	S.	Seite
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> (Heterokernkorrelations-spektroskopie über mehrere Bindungen)	Schmp.	Schmelzpunkt
HRMS	Hochaufgelöstes Massenspektrum	Tab.	Tabelle
i. Vak.	im Vakuum	tert.	tertiär
Le	Leaving group, Abgangsgruppe	TCEO	Tetracyanoethylenoxid
Lfm.	Laufmittelsystem	Tf	Triflatgruppe
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes MO)	TFA	Trifluoressigsäure
Lsm.	Lösungsmittel	TFEA	Trifluoressigsäureanhydrid
Me	Methyl	THF	Tetrahydrofuran
MO	Molekülorbital	TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
NOESY	<i>Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy</i> (Kern-Overhauser und Austauschspektroskopie)	ZPE	<i>Zero Point Energy</i> , Nullpunktsenergie
Nu	Nukleophil		
MSH	<i>O</i> -Mesitylsulfonylhydroxylamin		
Ph	Phenyl		
RT	Raumtemperatur		
RF	Siedetemperatur (Rückflußtemperatur)		

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Problemstellung	1
1	1,2,3-Triazine	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Darstellung	2
1.3	Reaktivität und Stabilität	4
2	S_N^H-Reaktionen	7
2.1	Allgemeines	7
2.2	S _N ^H -Reaktionen an elektronenarmen Heterocyclen	8
2.3	S _N ^H -Reaktionen an heteroaromatischen Kationen	9
3	Problemstellung	13
3.1	Allgemeines	13
3.2	S _N ^H -Reaktionen an 1,2,3-Triazinen	14
3.3	Aufgabenstellung	15
II	Ergebnisse und Diskussion	18
1	Darstellung der verwendeten 1,2,3-Triazine 56	18
1.1	Allgemeines	18
1.2	Darstellung der Pyrazole 64	18
1.3	Aminierung	20
1.4	Oxidation	21
2	Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit C-Nukleophilen	22
2.1	Allgemeines	22
2.2	Umsetzung mit Indolen 46	23

3	Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Acylierung	24
3.1	Allgemeines	24
3.2	Umsetzungen mit Trifluoressigsäureanhydrid	26
3.2.1	Umsetzung ohne Zugabe eines Nukleophils	26
3.2.2	Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils	26
3.3	Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid	28
3.3.1	Umsetzungen ohne Zugabe eines Nukleophils	28
3.3.2	Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils	28
3.3.2.1	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a)	29
3.3.2.2	Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56b) mit Indol (46a)	36
3.3.2.3	Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (56c) mit Indol (46a)	36
3.3.2.4	Umsetzungen mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	37
3.4	Umsetzungen mit Acetylchlorid	38
3.5	Zusammenfassung der Aktivierung durch Acylierung	39
4	Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Protonierung	40
4.1	Allgemeines	40
4.2	Protonierung mit Trifluoressigsäure	41
4.3	Protonierung mit Essigsäure	42
4.4	Protonierung mit Tetrafluorborwasserstoffsäure	45
4.4.1	Darstellung von <i>N</i> -Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroboraten 99	45
4.4.2	Umsetzungen der <i>N</i> -Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate 99 mit Nukleophilen	48
4.4.2.1	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium- tetrafluoroborat (99a) mit Indol (46a)	48
4.4.2.2	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazinium- tetrafluoroborat (99b) mit Indol (46a)	49
4.4.2.3	Umsetzungen der postulierten methylsubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalze 99c,d	50
4.4.2.4	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium- tetrafluoroborat (99a) mit Dimethylresorcin (84b) und Dimethylanilin (36b)	50

4.4.2.5	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99b) mit Dimethylresorcin (84b) und Dimethylanilin (36b)	51
4.5	Zusammenfassung der Aktivierung durch Protonierung	52
5	Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triazin-<i>N</i>-oxiden 102	53
5.1	Allgemeines	53
5.2	Darstellung von 1,2,3-Triazin- <i>N</i> -oxiden 102	54
5.3	Umsetzungen mit Indol (46a)	55
5.4	Umsetzungen mit Indol (46a) unter Säurekatalyse	56
5.5	Darstellung von 2-Ethoxy-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphaten 114	57
5.6	Umsetzung von 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (114a) mit Indolen (46)	58
5.7	Zusammenfassung Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triazin-<i>N</i>-oxiden 102	59
6	Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Aminierung	60
6.1	Allgemeines	60
6.2	Umsetzungen mit (<i>O</i> -Mesitylensulfonyl)-hydroxylamin (75)	60
6.3	Umsetzungen mit Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure	61
7	Synthese und Reaktionen von alkylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen 121	64
7.1	Allgemeines	64
7.2	Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit Methyljodid	64
7.3	Darstellung von 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen 121	65
7.4	Strukturaufklärung der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121	67
7.5	Umsetzungen der dargestellten 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121 mit schwachen C-Nukleophilen	70
7.5.1	Umsetzungen der 5-substituierten 1,2,3-Triaziniumsalze 121c,d mit Nukleophilen	70

7.5.2	Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen 125	71
7.5.3	1-Ethyl-3,4,5-trisubstituierte Pyrazole 126 als Nebenprodukte	79
7.5.4	Oxidation der dargestellten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine 125	88
7.5.4.1	Versuche zur Oxidation unter Sauerstoffzufuhr	88
7.5.4.2	Versuch zur Oxidation mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzochinon (DDQ, 136)	89
7.5.4.3	Versuch zur Oxidation durch Hydridübertragung	90
7.6	Umsetzungen der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121 mit C,H-aciden Substanzen 132 als C-Nukleophile	92
7.6.1	Oxidation der substituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine 134	96
7.6.2	Versuch zur Komplettierung der S _N ^H -Reaktion durch Protonierung	100
7.6.3	Cyclisierungsversuche an den 1,2,3-Triazinen 134 und 150	101
7.7	Zusammenfassung Synthese und Reaktionen von alkylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen 121	106
8	Darstellung und Reaktionen von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden 158	107
8.1	Allgemeines	107
8.2	Darstellung von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden 158	107
8.3	Umsetzungen der 2-Dicyanomethylylide 158 mit Nukleophilen	108
8.4	Umsetzungen unter Säurekatalyse	109
9	Darstellung und Reaktionen von N-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen 166	111
9.1	Allgemeines	111
9.2	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (171d)	112
9.3	Darstellung von 2-Phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphaten 166	113

9.4	Darstellung von 4,5-disubstituierten 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazinen 174	114
9.5	Zusammenfassung Synthese und Reaktionen von phenylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen 166	116
10	Diels-Alder Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen	117
10.1	Allgemeines	117
10.2	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit <i>N</i> -Hydro-1,2,3-triaziniumsalzen 99	119
10.3	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen 121	122
10.3.1	Umsetzungen mit Enaminen 182	122
10.3.2	Umsetzungen mit dem Keten- <i>S,N</i> -acetal 184	125
10.3.3	Umsetzungen mit anderen elektronenreichen Dienophilen	126
10.4	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen 166	127
10.5	Zusammenfassung der <i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen	128
11	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen	129
11.1	Allgemeines	129
11.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden 158a-d	132
11.2.1	Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a)	132
11.2.2	Umsetzungen mit Methylpropiolat (196b)	139
11.2.3	Umsetzungen mit Propiolsäure- <i>tert</i> -butylester (196c) und Pent-2-insäure-methylester (196d)	140
11.3	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen 121a-d	141
11.3.1	1,3-Dipolare Cycloadditionen durch Deprotonierung mit Triethylamin	142
11.3.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen durch Deprotonierung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (156)	144
11.4	Zusammenfassung der 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen	147

III	Zusammenfassung	148
IV	Experimenteller Teil	158
1	Darstellung der verwendeten 1,2,3-Triazine 56	161
1.1	Allgemeines	161
1.2	Aminierung	161
1.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aminierung mit Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure	161
1.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aminierung mit <i>O</i> -Mesitylsulfonyl-hydroxylamin (75)	161
1.2.2.1	Darstellung von 1-Amino-pyrazol-3(5)-carbonsäure-ethylester (74e)	162
1.3	Oxidation	163
1.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Oxidation von Aminopyrazolen 74 zu 1,2,3-Triazinen 56	163
1.3.1.1	Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a)	164
1.3.1.2	Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (56c)	164
1.3.1.3	Darstellung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (56e)	165
2	Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit C-Nukleophilen	166
2.1	Umsetzung der Triazine 56a,b,e mit Indol	166
3	Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Acylierung	166
3.1	Umsetzungen mit Trifluoressigsäureanhydrid	166
3.1.1	Umsetzungen ohne Zugabe eines Nukleophils	166
3.1.2	Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils	167
3.2	Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid	167
3.2.1	Umsetzungen ohne Zugabe eines Nukleophils	167
3.2.2	Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils	168
3.2.2.1	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a)	168

3.2.2.2	Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56b) mit Indol (46a)	170
3.2.2.3	Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (56c) mit Indol (46a)	171
3.2.2.4	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	172
3.2.2.5	Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56a) mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	173
3.3	Umsetzungen mit Acetylchlorid	174
3.3.1	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	174
3.3.2	Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56b) mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	174
4	Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Protonierung	175
4.1	Protonierung durch Trifluoressigsäure	175
4.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen der 1,2,3-Triazine 56a-c mit Trifluoressigsäure unter Nukleophilzugabe	175
4.2	Protonierung mit Essigsäure	176
4.2.1	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a) ohne Lösungsmittel	176
4.2.2	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a)	176
4.2.3	Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56b) mit Indol (46a)	177
4.3	Protonierung mit Tetrafluorborwasserstoffsäure	178
4.3.1	Darstellung von <i>N</i> -Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroboraten 99	178
4.3.1.1	Darstellung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99a)	178
4.3.1.2	Darstellung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99b)	179
4.3.1.3	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 4(5)-Methyl-1,2,3-triazine 56b,d mit Tetrafluorborwasserstoffsäure	179
4.3.1.4	Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylesters (56e) mit Tetrafluorborwasserstoffsäure	180
4.3.2	Umsetzungen der <i>N</i> -Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate 99 mit Nukleophilen	180

4.3.2.1	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99a) mit Indol (46a)	180
4.3.2.2	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99b) mit Indol (46a)	181
4.3.2.3	Umsetzungen der postulierten 4(5)-Methyl-1,2,3-triaziniumsalze 99c,d	183
4.3.2.4	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99a) mit Dimethylresorcin (84b)	183
4.3.2.5	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99a) mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	184
4.3.2.6	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (99b) mit Dimethylresorcin (84b) und <i>N,N</i> -Dimethylanilin (36b)	185
5	Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triazin-<i>N</i>-oxiden 102	185
5.1	Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 1,2,3-Triazin-<i>N</i>-oxiden 102	185
5.1.1	Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (102a)	186
5.1.2	Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (102c)	186
5.2	Umsetzungen der <i>N</i>-Oxide 102a,b mit Indol (46a)	187
5.3	Umsetzungen mit Indol (46a) unter Säurekatalyse	188
5.4	Darstellung von 2-Ethoxy-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphaten 114	189
5.4.1	Darstellung von 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (114a)	189
5.4.2	Darstellung von 2-Ethoxy-5-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (114b)	190
5.5	Umsetzung von 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (114a) mit Indolen (46)	190
6	Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Aminierung	191
6.1	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 1,2,3-Triazine 56a,b mit (<i>O</i>-Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (75)	191

6.2	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 1,2,3-Triazine 56a,c mit Hydroxylamin-<i>O</i>-sulfonsäure	191
6.2.1	Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure	192
6.2.2	Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (56c) mit Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure	192
7	Synthese und Reaktionen von alkylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen 121	193
7.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit Methyljodid in Ethanol	193
7.1.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit Methyljodid in Dichlormethan	194
7.2	Darstellung der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121	194
7.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate 121a,c	194
7.2.1.1	Darstellung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (121a)	195
7.2.1.2	Darstellung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (121c)	195
7.2.1.3	Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (56e) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat	196
7.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate 121b,d-f	196
7.2.2.1	Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121b)	197
7.2.2.2	Darstellung von 2-Ethyl-5-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121d)	198
7.2.2.3	Darstellung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121e)	198
7.2.2.4	Darstellung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121f)	199

7.2.2.5 Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (56e) mit Triethyloxoniumhexafluorophosphat	200
7.3 Umsetzungen der dargestellten 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121 mit schwachen C-Nukleophilen	200
7.3.1 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 5-substituierten 1,2,3-Triaziniumsalze 121c,d mit Nukleophilen	200
7.3.2 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen 125	201
7.3.2.1 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (121a) mit Indol (46a)	201
7.3.2.2 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (121b) mit Indol (46a)	203
7.3.2.3 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121a) mit Pyrrol (80a)	205
7.3.2.4 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121b) mit Pyrrol (80a)	207
7.3.2.5 Darstellung von 2-Ethyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125f)	208
7.3.2.6 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125g)	210
7.3.2.7 Darstellung von 2-Ethyl-5-(1'-methylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125h)	211
7.3.2.8 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-methylpyrrol-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125i)	212
7.3.2.9 Darstellung von 2-Ethyl-5-(2',5'-dimethylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125j)	212
7.3.2.10 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(2',5'-dimethylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125k)	213
7.3.2.11 Darstellung von 2-Ethyl-5-(2',4'-dimethylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125l)	214
7.3.2.12 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121b) mit 2,4-Dimethylpyrrol (80d)	215

7.3.2.13 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121a) mit Thiophen (128)	216
7.3.2.14 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121a) mit Furan (129)	217
7.3.2.15 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121a) mit Imidazol (130)	217
7.3.2.16 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121a) mit Dimethylresorcin (84b)	218
7.3.2.17 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121a) mit <i>N,N</i> -Dimethylanilin (83b)	218
7.4 Darstellung von 1-Ethyl-3,4-bis(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazol (126a) aus 2-Ethyl-5-(indol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125a)	219
7.5 Versuche zur Oxidation der 4,5-Dihydropyrazole 135	219
7.5.1 Versuch zur Oxidation von 1-Ethyl-4,5-bis(indol-3'-yl)-3-phenyl-4,5-dihydro-pyrazol (135a) mit DDQ (136)	219
7.5.2 Versuch zur Oxidation von 1-Ethyl-4,5-bis(indol-3'-yl)-3-methyl-4,5-dihydro-pyrazol (135b) mit DDQ (136)	220
7.6 Versuche zur Oxidation der dargestellten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine 125	220
7.6.1 Allgemeine Vorschrift der Umsetzungen von 1,2,3-Triaziniumsalzen 121 mit Nukleophilen in Gegenwart von Luftsauerstoff	220
7.6.2 Allgemeine Vorschrift der Oxidationsversuche mit DDQ (136)	220
7.6.3 Untersuchung der Hydridübertragung an den 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen 125f,g	221
7.6.4 Untersuchung der Hydridübertragung an 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (134c)	221
7.7 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121 mit C,H-aciden Substanzen 132	222
7.7.1 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (134a)	222
7.7.2 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (134a)	223

7.7.3	Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (134c)	224
7.7.4	Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (134d)	225
7.7.5	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (134e)	226
7.7.6	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (134f)	227
7.7.7	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (134g)	228
7.7.8	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (134h)	228
7.7.9	Darstellung von 2-Ethyl-4-phenyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (134i)	229
7.7.10	Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (134j)	230
7.7.11	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(1'-methyl- <i>1H</i> -benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (134k)	231
7.7.12	Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121b) mit (1'-Methylbenzimidazol-2'-yl)-acetonitril (146)	232
7.7.13	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (134m)	233
7.7.14	Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (121b) mit (Benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (147)	235
7.8	Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der dargestellten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine 134	235
7.8.1	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150a)	236
7.8.2	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150b)	236

7.8.3	Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-pentan-2,4-dion (150c)	237
7.8.4	Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-pentan-2,4-dion (150d)	238
7.8.5	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yliden)-3-oxo-buttersäure-ethylester (150e)	239
7.8.6	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yliden)-3-oxo-buttersäure-ethylester (150f)	240
7.8.7	Versuch der Oxidation von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (134g) mit DDQ (136)	240
7.8.8	Versuch der Oxidation von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (134h) mit DDQ (136)	241
7.8.9	Versuch der Oxidation von 2-Ethyl-4-phenyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (134i) mit DDQ (136)	241
7.8.10	Versuch der Oxidation von 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (134j) mit DDQ (136)	241
7.8.11	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(1'-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (150k)	242
7.8.12	Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(benz-thiazol-2'-yl)-acetonitril (150m)	242
7.9	Allgemeine Vorschrift für die Versuche der Oxidation mit DDQ (136) in wässrigem Tetrahydrofuran	243
7.10	Allgemeine Vorschrift für die Versuche der Protonierung an 1,2,3-Triazin-5-ylidenen 150 durch Tetrafluorborwasserstoffsäure	243
7.11	Cyclisierungsversuche an den 1,2,3-Triazinen 134 und 150	244
7.11.1	Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (134f) mit DBU (156)	244
7.11.2	Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (134b) mit DBU (156)	244
7.11.3	Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150b) mit Natriumhydrid	245

7.11.4	Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150b) mit Natriummethanolat	246
7.11.5	Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2' <i>H</i> -1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150b) mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (157)	246
8	Darstellung und Reaktionen von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden 158	247
8.1	Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylide 158	247
8.1.1	Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158a)	247
8.1.2	Darstellung von 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158b)	248
8.1.3	Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158c)	249
8.1.4	Darstellung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d)	250
8.1.5	Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (56e) mit Tetracyanoethylenoxid (162)	250
8.2	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 2-Dicyanomethylylide 158a,b mit Indol (46)	251
8.3	Umsetzungen der Dicyanomethylylide 158 mit Nukleophilen unter Säurekatalyse	251
8.3.1	Umsetzung mit <i>para</i> -Toluolsulfonsäure (164)	251
8.3.2	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen mit Tetrafluorborwasserstoffsäure	252
9	Darstellung und Reaktionen von <i>N</i>-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen 166	253
9.1	Allgemeine Vorschrift für die nicht katalysierte Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat (171d)	253

9.2	Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate 166	253
9.2.1	Darstellung von 2,4-Diphenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (166a)	254
9.2.2	Darstellung von 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (166b)	254
9.2.3	Darstellung von 2,5-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (166c)	255
9.2.4	Darstellung von 5-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (166d)	256
9.3	Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 4,5-disubstituierten 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazine 174	257
9.3.1	Darstellung von 2,4-Diphenyl-5-(<i>N</i> -methylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (166a)	257
9.3.2	Darstellung von 4-Methyl-5-(<i>N</i> -Methylpyrrol-3'-yl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (174b)	258
9.3.3	Darstellung von 2,4-Diphenyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (174c)	259
9.3.4	Umsetzung von 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (166b) mit Indol (46a)	260
10	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen	261
10.1	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit <i>N</i>-Hydro-1,2,3-triaziniumsalzen 99	261
10.1.1	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99b) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	261
10.1.2	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99a) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	262
10.1.3	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99b) mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (184)	263
10.1.4	Umsetzung von <i>N</i> -Hydro-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (99a) mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (184)	263

10.2	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen 121	264
10.2.1	Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121a) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	264
10.2.2	Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121b) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	265
10.2.3	Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	266
10.2.4	Umsetzung von 2-Ethyl-5-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121d) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	266
10.2.5	Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121a) mit <i>N</i> -(5-Methyl-cyclopenten-1-yl)-piperidin (182b)	267
10.2.6	Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit <i>N</i> -(5-Methyl-cyclopenten-1-yl)-piperidin (182b)	267
10.2.7	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Ethyl-4(5)-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate (121a,c) mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (184)	268
10.2.8	Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (188)	269
10.2.9	Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit 4,5-Dihydrofuran (190)	269
10.3	<i>Diels-Alder</i> Reaktionen mit 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen 166	270
10.3.1	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2,4(5)-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate (166a,c) mit <i>N</i> -(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)	270
11	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen	270
11.1	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden 158a-d	270

11.1.1 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a) in Dichlormethan (Aceton)	270
11.1.2 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a) in Dimethylformamid	271
11.1.3 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a) in Toluol	272
11.1.4 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Dicyanomethylylide 158a-c mit Acetylendicarbonsäure- dimethylester (196a) ohne Lösungsmittel	273
11.1.4.1 Darstellung von 7,7-Dicyano-2-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo [2.1- <i>a</i>]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (209a)	273
11.1.4.2 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158b) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a)	274
11.1.4.3 Darstellung von 7,7-Dicyano-3-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo [2.1- <i>a</i>]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (209c)	275
11.1.5 Umsetzungen mit Methylpropiolat (196b)	276
11.1.5.1 Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158c) mit Methylpropiolat (196b) ohne Lösungsmittel	276
11.1.5.2 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158c) mit Methylpropiolat (196b) ohne Lösungsmittel	277
11.1.5.3 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Dicyanomethylylide 158c,d mit Methylpropiolat (196b) in Dimethylformamid	277
11.1.6 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d) mit Propiolsäure- <i>tert</i> -butylester (196c) ohne Lösungsmittel	278
11.1.7 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d) mit Propiolsäure- <i>tert</i> -butylester (196c) in Acetonitril	278
11.1.8 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Dicyanomethylylide 158c,d mit Pent-2-ensäure-methylester (196d) ohne Lösungsmittel	279

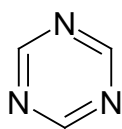
11.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen 121a-d	279
11.2.1	Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit Triethylamin	279
11.2.2	Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit Triethylamin und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a)	280
11.2.2	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 2-Ethyl-4(5)-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate (121a,c) mit Triethylamin und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a) bei 0°C	281
11.2.3	Darstellung von 7-Methyl-2-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-a]-1,4a,7a-triazin-5,6-carbonsäure-dimethylester (218a)	281
11.2.4	Darstellung von 7-Methyl-3-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-a]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (218b)	282
11.2.5	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Ethyl-4(5)-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate (121b,d) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a) und DBU (156)	283
V	Literaturverzeichnis	284
VI	Anhang – Röntgenstrukturanalysen	296

I Einleitung und Problemstellung

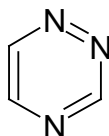
1 1,2,3-Triazine

1.1 Allgemeines

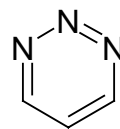
Ersetzt man, ausgehend vom Benzol, drei Methineinheiten durch Stickstoffatome, so gelangt man zu den drei isomeren Triazinen **1**, **2** und **3**.



1

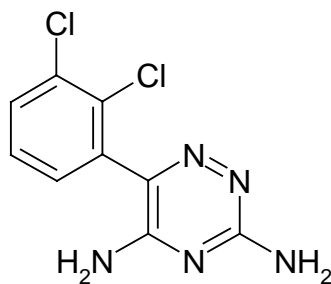


2

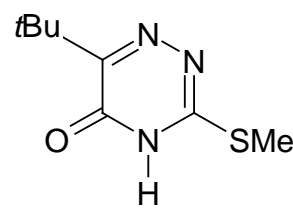


3

Während die Reaktivität der 1,3,5-Triazine aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung einiger Derivate (Harze, Reaktivfarbstoffe) intensiv untersucht wurde^[1] und auch die Chemie der 1,2,4-Triazine mit einigen kommerziell interessanten Abkömmlingen, wie beispielsweise dem Antiepileptika 3,5-Diamino-6-(2,3-dichlorophenyl)-1,2,4-triazin (**4**)^[2] oder dem Pflanzenschutzmittel 4-Amino-6-*tert*-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4*H*)-on (**5**)^[3] (Handelsname Metribuzin), auf ein breites Forschungsinteresse stieß^[4], ist das chemische Verhalten der 1,2,3-Triazine bislang nur wenig untersucht worden^[5].

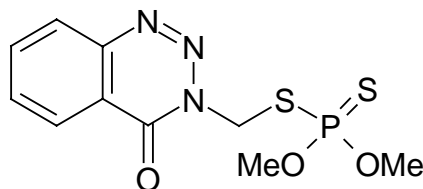


4



5

So fand bisher nur das S-(3,4-Dihydro-4-oxobenzo[d]-1,2,3-triazin-3-yl-methyl)-O,O-dimethyl-dithiophosphat (**6**) (Handelsname Azinphos-methyl) als Insektizid eine kommerzielle Verwendung^[5, 6].



6

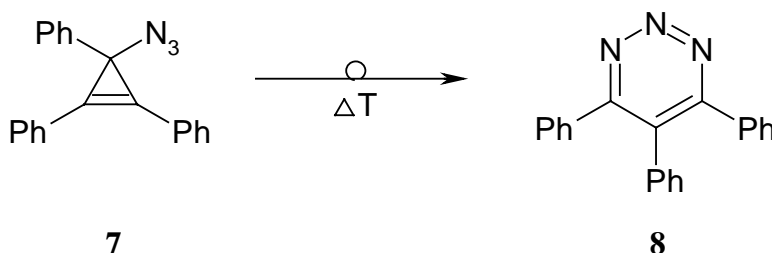
Für ein monocyclisches 1,2,3-Triazinderivat fand sich bis heute noch kein Anwendungsbereich.

1.2 Darstellung

Begründet werden kann dieses eher geringe Interesse an der Chemie der monocyclischen 1,2,3-Triazine auch durch den, im Vergleich zu den 1,3,5- und 1,2,4-Triazinen, deutlich schwierigeren Zugang und der erhöhten chemischen Reaktivität.

Während monocyclische 1,3,5- und 1,2,4-Triazinderivate oftmals durch einfache Cyclisierungsreaktionen von einem oder mehreren kleiner Reaktionspartner darstellbar sind^[1, 4], gelangt man nur über die Umlagerung von Verbindungen, die bereits alle Ringglieder und Substituenten enthalten müssen, zu 1,2,3-Triazinen.

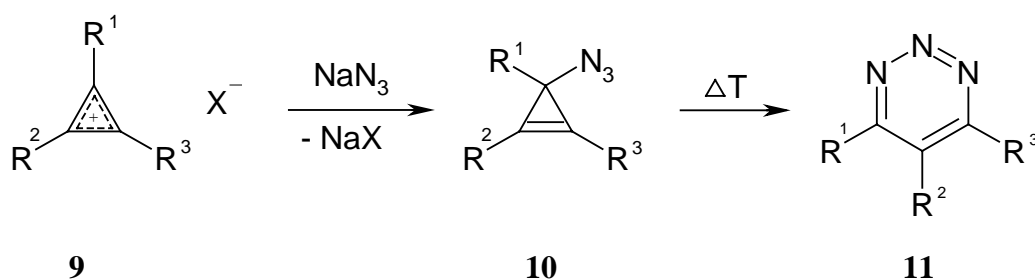
So wurde das erste monocyclische 1,2,3-Triazin, das 4,5,6-Triphenyl-1,2,3-triazin (**8**), 1960 durch die thermische Umlagerung von 1-Azido-1,2,3-triphenyl-cyclopropen (**7**) erhalten^[7].



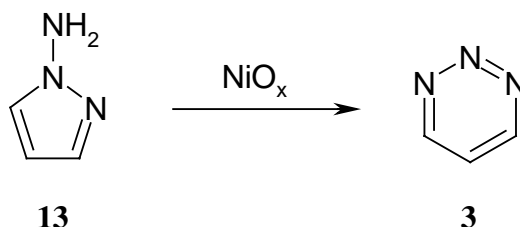
7

8

Durch Variation der Reste am Cyclopropenylring **10**, sowie durch Verwendung von Cyclopropyliumsalzen **9** konnten einige dreifach substituierte 1,2,3-Triazine **11** dargestellt werden^[5, 8]. In der Substituentenwahl ist man auf Aryl- bzw. elektronenspendende Substituenten beschränkt und erhält ausschliesslich dreifach substituierte 1,2,3-Triazine **11**^[5].



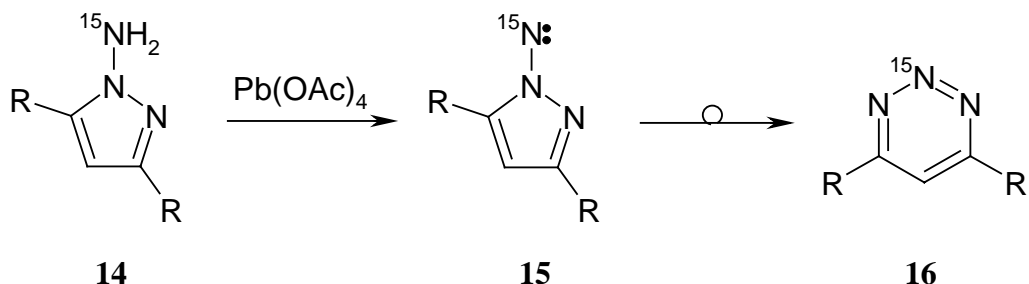
Mit Hilfe der zweiten bisher bekannten Synthesemethode für monocyclische 1,2,3-Triazine, die sich auf Methoden zur Darstellung von benzoanellierten 1,2,3-Triazinen **12** stützt^[9], gelang 1980, ausgehend von 1-Amino-pyrazol (**13**), erstmals die Synthese des unsubstituierten 1,2,3-Triazins (**3**)^[10].



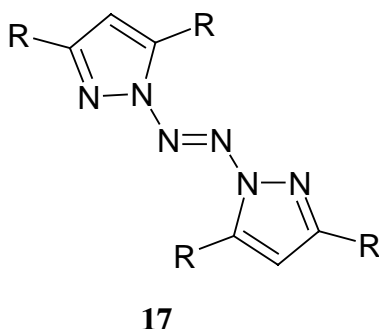
Dabei werden im Allgemeinen *N*-Aminopyrazole **13** mit Oxidationsmitteln wie Nickelperoxid^[10-12], Bleitetraacetat^[11, 13], Mangandioxid^[12], Bleidioxid^[12], Halogenen^[14] sowie Natrium-*meta*-periodat^[15, 16], welches sich bei vielen Umsetzungen als das effektivste Reagenz erwies^[16], zu den entsprechenden 1,2,3-Triazinen oxidiert. Hier sind zahlreiche Substituenten-Kombinationen und dreifach, zweifach (4,6 und 4,5) sowie einfach substituierte 1,2,3-Triazine realisiert worden^[5]. Durch diese Methode gelang auch erstmals die Einführung von elektronenziehenden Substituenten^[16].

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus obiger Oxidation mit ¹⁵N-markierten *N*-Aminopyrazolen **14** durch Boulton und Williams^[17] zeigten, daß über eine angenommene Nitren Zwischenstufe **15**, eine Insertion in die vorhandene N–N Bindung

stattfindet und so das 1,2,3-Triazin **16** gebildet wird. Durch ^{15}N -NMR-Spektroskopie konnte die 2-Position des markierten Stickstoffatoms eindeutig nachgewiesen werden.



Für eine Nitren-Zwischenstufe sprechen auch die bei der Oxidation als Nebenprodukte gefundenen Azopyrazole **17**^[12], deren Entstehung sich am einfachsten durch eine Dimerisierung zweier Nitrene erklären läßt.



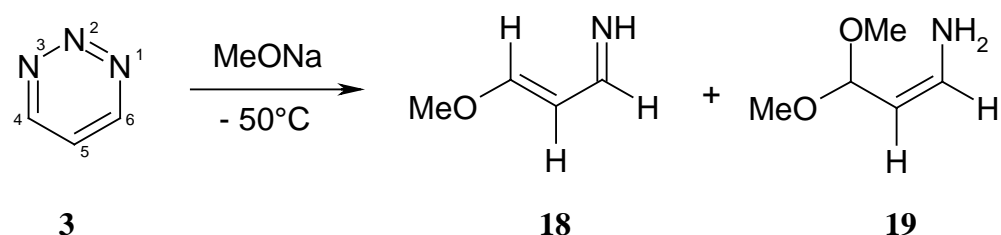
Auch cyclovoltammetrische Untersuchungen der Oxidation zum 1,2,3-Triazin **16** von Ohsawa deuten auf eine Nitren-Zwischenstufe hin^[18].

1.3 Reaktivität und Stabilität

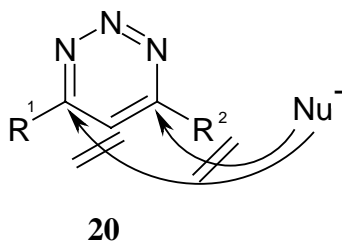
Röntgenstrukturanalysen^[11, 19] sowie die spektroskopischen Eigenschaften weisen auf den aromatischen Charakter der 1,2,3-Triazine (Bindungslängen, Tieffeldverschiebung) hin, die rechnerisch ermittelte Ladungsverteilung (negative Partialladung an *N*-1 und *N*-3, positive an C-4 und C-6)^[19, 20] lässt jedoch für Aromaten untypische Reaktionen erwarten. Bestimmt wird die Reaktivität der 1,2,3-Triazine durch die vicinale Stellung der drei Stickstoffatome und der damit verbundenen starken Ladungslokalisierung.

1,2,3-Triazine werden elektrophil am Stickstoff substituiert^[21 und zit. Lit.]. Reaktionen mit starken Nukleophilen wie Natriummethanolat führen zur Ringöffnung^[19], da der Angriff

an den zu den Stickstoffatomen *ortho*- und *para*-ständigen, stark aktivierten, Kohlenstoffatomen C-4 und C-6 statt findet.

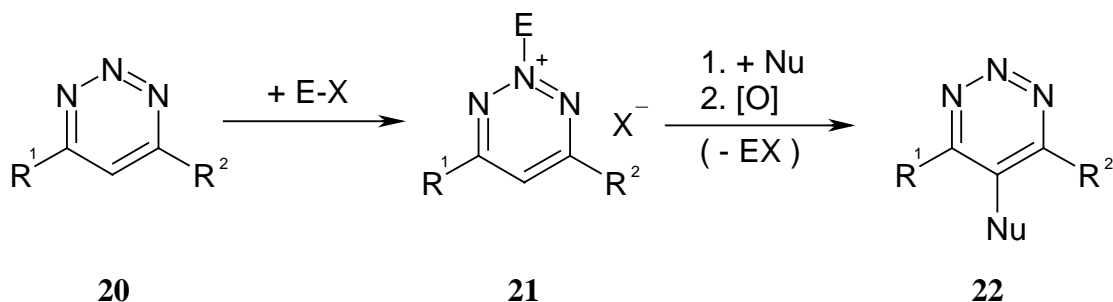


Aufgrund der großen Neigung Stickstoff zu eliminieren^[22] ist es sehr schwierig, Substituenten in ein bestehendes 1,2,3-Triazinringsystem einzuführen. Bislang gelang dies fast ausschließlich bei 4,6-disubstituierten 1,2,3-Triazinen **20**, da hier die aktivierten Kohlenstoffzentren C-4 und C-6 abgeschirmt sind^[19, 23, 24].



In der Verwendung von Nukleophilen ist man aufgrund der geringen Aktivität an C-5 auf diese Weise sehr eingeschränkt (Halogene, Grignardreagenzien). Um andere Substituenten in das 1,2,3-Triazinringsystem einzuführen, muß man die C-5 Position durch einen synthetischen Umweg für nukleophile Angriffe aktivieren.

Zunächst wird an N-2 ein Elektrophil addiert und die stark aktivierte C-5 Position anschließend mit einem Nukleophil substituiert. Im optimalen Fall kommt es dabei zur Eliminierung des eingesetzten Elektrophils.

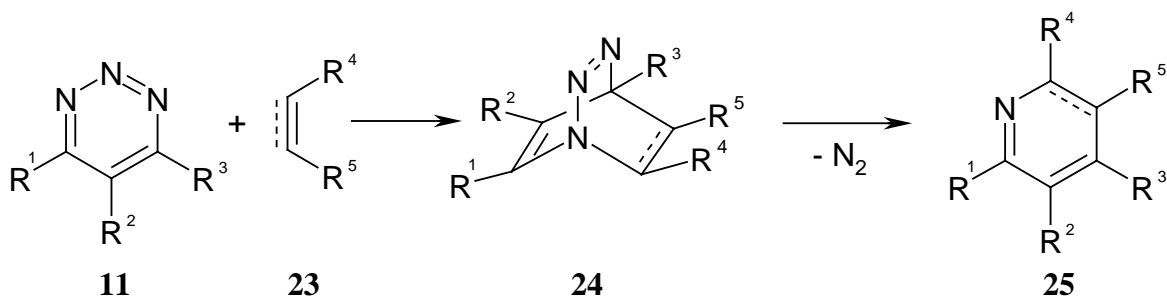


Schema 1: Vereinfachte Darstellung der Einführung eines zusätzlichen Substituenten durch eine elektrophile Aktivierung des 1,2,3-Triazins **20**.

Als Elektrophile fanden bislang Methyljodid^[25-27], Tetracyanoethylenoxid^[26, 28, 29] und Chlorameisensäure-1-chlorethylester^[21, 30] Verwendung.

Durch diese Aktivierung konnten Nukleophile wie Silenolether^[21, 30] und Alkyle durch Grignardreaktion^[27] addiert werden. Dieser Weg wurde bisher allerdings ausschließlich bei 4,6-disubstituierten 1,2,3-Triazinen **20** angewendet, so daß es noch keine Möglichkeit gibt, Substituenten in ein mono- oder unsubstituiertes 1,2,3-Triazin einzuführen.

Wie alle Triazine^[31], lässt sich auch das 1,2,3-Triazin als Dien in inversen Diels-Alder-Reaktionen einsetzen^[5]. Durch die sich anschließende Retro-Diels-Alder Reaktion und eine eventuelle Oxidation gelangt man zu substituierten Pyridinderivaten **25**.



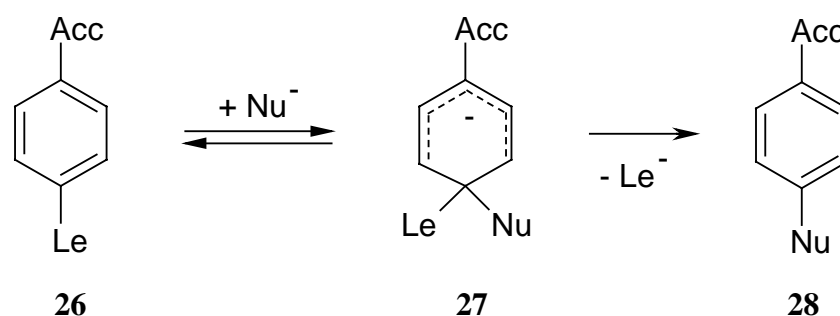
Oftmals sind, im Gegensatz zu 1,2,4-Triazinen^[4], hier allerdings drastische Bedingungen notwendig und es werden nur mittelmäßige Ausbeuten erhalten.

2 S_N^H -Reaktionen

2.1 Allgemeines

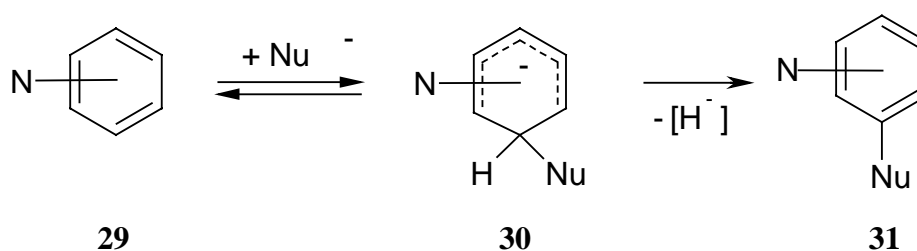
Unter einer S_N^H -Reaktion versteht man in der neueren Literatur die nukleophile aromatische Substitution eines Wasserstoffatoms in einem heterocyclischen Ringsystem^[32].

Allgemein werden bei einer nukleophilen aromatischen Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus S_N^{Ar} (AE) Reste substituiert, die gute Abgangsgruppeneigenschaften aufweisen müssen. In den meisten Fällen ist weiterhin eine zusätzliche Aktivierung des aromatischen Ringsystems durch desaktivierende Substituenten notwendig^[33].



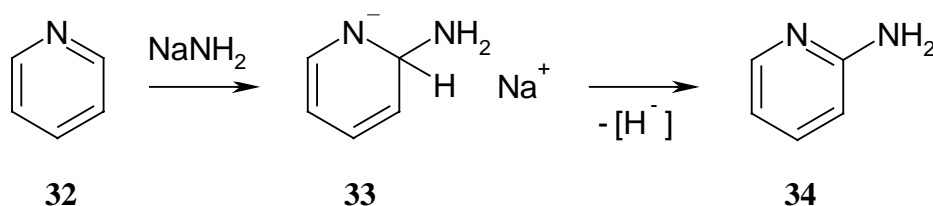
Schema 2: Schematischer Ablauf einer nukleophilen aromatischen Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Acc = Akzeptorgruppe, Le = Austrittsgruppe, Nu = Nukleophil).

Im Falle der S_N^H -Reaktion handelt es sich bei dem Nukleofug formal um ein Hydridion, welches sehr schlechte Abgangsgruppeneigenschaften aufweist.



Schema 3: Schematischer Ablauf einer nukleophilen aromatischen Substitution von Wasserstoff an Heteroaromaten.

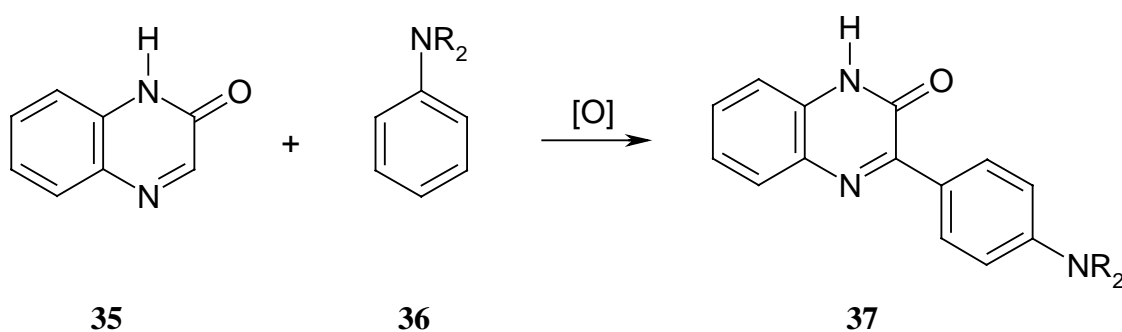
Aus diesem Grund erfordert eine S_N^H -Reaktion die Gegenwart eines Oxidationsmittels, das nach erfolgter Addition des Nukleophils den gebildeten σ -Komplex **30** oxidiert, somit indirekt das Hydridion entfernt und das aromatische System **31** wieder aufbaut. Man könnte diesen Reaktionstyp daher auch als nukleophile aromatische Substitution nach dem Additions-Oxidations-Mechanismus $S_N^{Ar}(AO)$ bezeichnen. Da viele S_N^H -Reaktionen aber kein zusätzliches Oxidationsmittel benötigen, ist es gerechtfertigt, von einem eigenen Reaktionstyp zu sprechen. Das bekannteste Beispiel für eine S_N^H -Reaktion ohne zusätzliches Oxidationsmittel ist die Addition von Natriumamid an Pyridin (**32**), die 1914 erstmals beobachtete *Chichibabin*-Reaktion^[34].



2.2 S_N^H -Reaktionen an elektronenarmen Heterocyclen

Die Reaktivität von aromatischen Verbindungen gegenüber Nukleophilen hängt in erster Line von der π -Elektronendichte des Systems ab, da der nukleophile Angriff üblicherweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist^[33]. Je elektronenärmer ein Aromat ist, desto leichter ist er nukleophil zu substituieren. Dies gilt gleichermaßen auch für Heteroaromaten, wobei hier allerdings der Stickstoff des Ringsystems die Funktion der desaktivierenden Substituenten übernimmt, so daß meistens keine zusätzlichen Akzeptorgruppen notwendig sind.

Chupakhin stellte eine Korrelation der S_N^H -Aktivität zu berechneten Delokalisierungsenergien DE_π , bzw. Delokalisierungsenergien pro π -Elektron $DE_{\pi/n}$ am Beispiel von isomeren Diazanaphthalonen **35** fest^[35].



Es zeigte sich, daß die nach den Delokalisierungsenergien ermittelten weniger aromatischen Diazanaphthalone **35** reaktiver gegenüber schwachen Nukleophilen, wie Anilinen **36**, sind. Gleichzeitig nimmt aber die Fähigkeit zur Rearomatisierung des σ -Komplexes mit sinkender Aromatizität des Eduktes ab^[35].

Weiterhin steigt die Reaktivität von Heteroaromaten mit zunehmender Zahl von Stickstoffatomen im Ring. Diazine **38** sind reaktiver als deren Pyridinanaloga **32** und werden von den Triazinen **2** noch übertroffen. Auch hier verläuft die Neigung zur Rearomatisierung des sich bildenden σ -Komplexes genau gegenläufig.

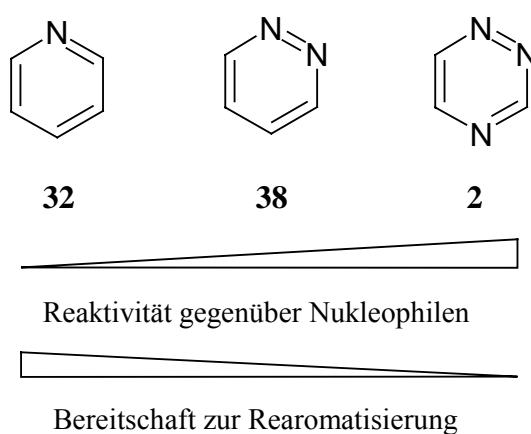
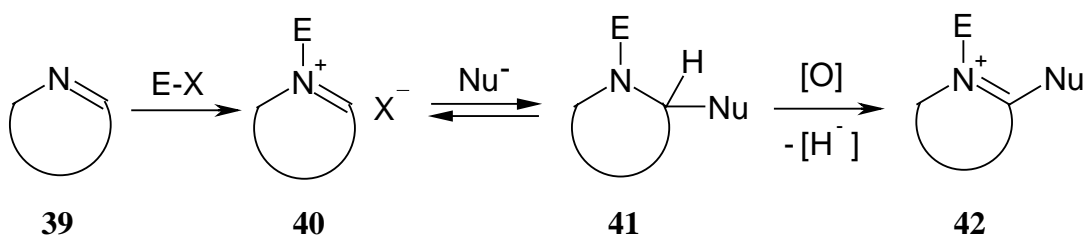


Abb.1: Reaktivitätsskala einiger Azaaromaten im Vergleich zur Rearomatisierungstendenz.

Eventuell vorhandene zusätzliche Substituenten üben bei S_N^H -Reaktionen einen zu S_N^{Ar} -Reaktionen analogen Effekt aus (Elektronenakzeptoren aktivieren zusätzlich, Elektronendonatoren desaktivieren).

2.3 S_N^H -Reaktionen an heteroaromatischen Kationen

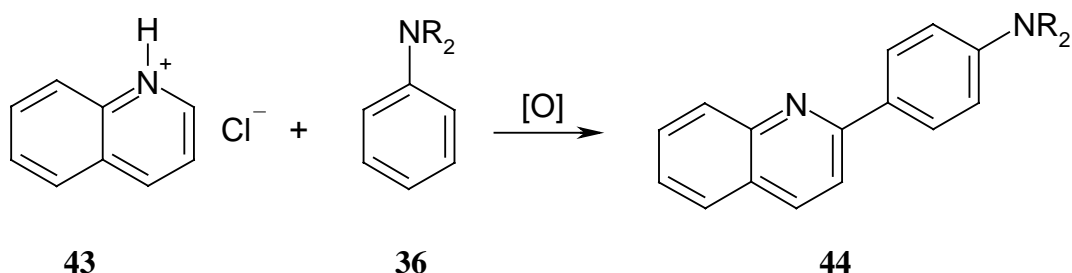
Eine weitere Steigerung der Reaktivität von Heteroaromaten gegenüber Nukleophilen läßt sich durch eine Substitution am Stickstoff und der damit verbundenen Zunahme der Elektrophilie erreichen.



Schema 4: Vereinfachte Darstellung des Ablaufs einer S_N^H -Reaktion mit vorheriger elektrophiler Aktivierung des Heteroaromaten.

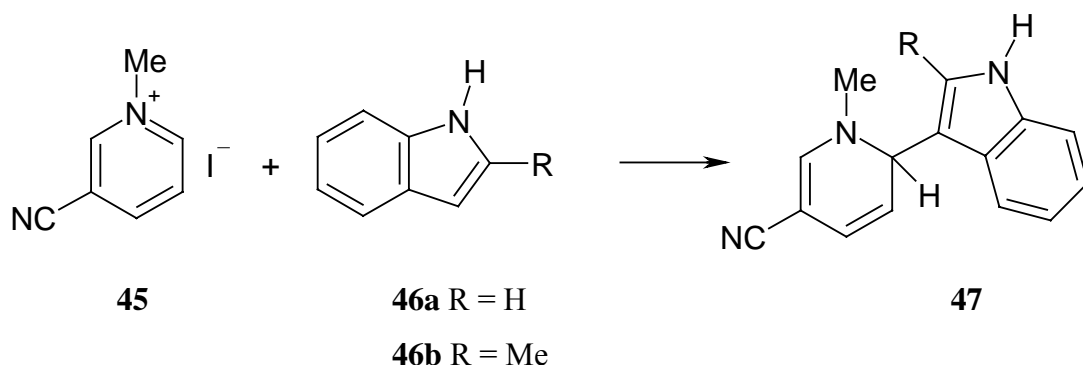
Als Substituenten können Alkyl-, Acetyl- und Sulfonylreste, Protonen oder auch die entsprechenden *N*-Oxide dienen^[36].

- *N*-H Aziniumsalze werden aufgrund von Nebenreaktionen (Protonentransfer zum Nukleophil) vergleichsweise selten eingesetzt, sind jedoch im Sinne einer S_N^H -Reaktion hochreaktiv. So reagieren protonierte Chinoline **43** unter schonenden Bedingungen mit Arylaminen **36** zu S_N^H -Produkten^[37].



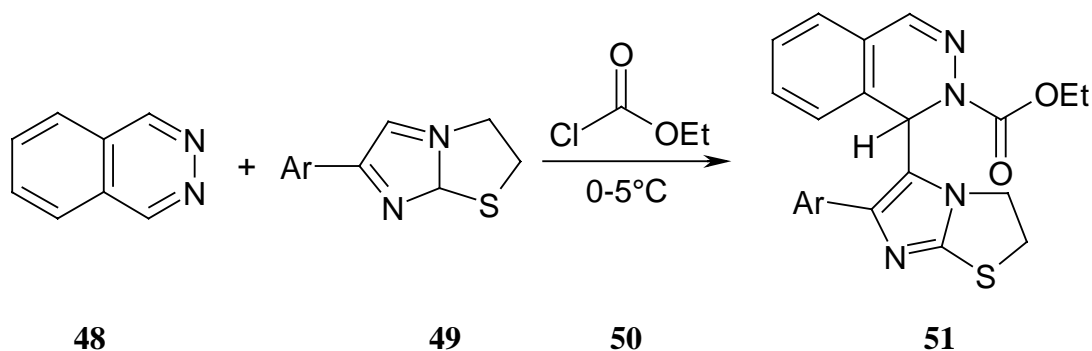
- *N*-Alkyl Aziniumsalze sind zwar aufgrund der elektronenspendenden Eigenschaften des Alkylrests weniger reaktiv als die protonierten Analoga, aber immer noch stark aktiviert für Reaktionen mit Nukleophilen.

Die Rearomatisierung der entstehenden σ -Produkte erweist sich im Falle der *N*-Alkyl substituierten Salze oftmals als problematisch. Durch den Angriff eines Nukleophils entsteht eine ungeladene Spezies deren Stabilität mit zunehmender Zahl an Stickstoffatomen im Ring oder zusätzlicher vorhandener deaktivierender Substituenten zunimmt. So konnte bei einer Reaktion von 3-Cyano-1-methylpyridiniumiodid (**45**) mit Indolen **46** nur das Dihydroaddukt **47** isoliert werden^[38].



- N*-Acyl Aziniumsalze sind in ihrer Verwendung ebenfalls eingeschränkt, da auch hier eine Übertragung der Acylgruppe auf das Nukleophil möglich ist. Der elektronenziehende Effekt der Acylgruppe steigert die Reaktivität der entsprechenden Salze und die Stabilität der entstehenden σ -Addukte allerdings nochmals. Die Rearomatisierung ist oftmals nicht möglich, oder verläuft idealerweise unter Abspaltung des Acylrestes.

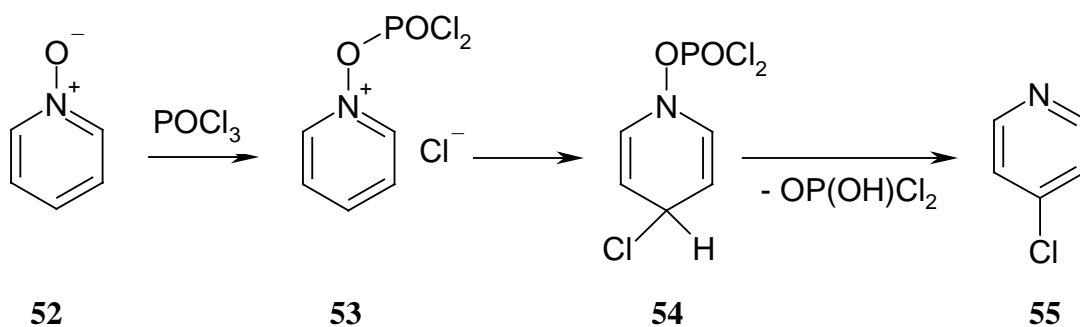
So addiert Phthalazin (48) bereits unter sehr milden Bedingungen bei Zugabe von Chlorameisensäure-ethylester (50) das Imidazolo[2,1-*b*]thiazol 49 und formt das stabile Addukt 51^[39].



- N*-Oxide sind im Allgemeinen nicht reaktiv genug für nukleophile Substitutionen und müssen zunächst mit einem elektrophilen Reagenz aktiviert werden. Dies gelingt in den meisten Fällen durch Alkyl- oder Acylreste. Die so erhaltenen kationischen Strukturen weisen in den meisten Fällen eine höhere Reaktivität als die entsprechenden *N*-Alkylumsalze auf^[40].

Durch die Acylierung bzw. Alkylierung werden Substituenten am Stickstoff gebildet, die gute Abgangsgruppeneigenschaften aufweisen und so eine leichte Rearomatisierung des entstehenden σ -Komplexes ermöglichen.

Ein bekanntes Beispiel ist die Chlorierung von Pyridin-*N*-oxid (**52**) mit Phosphorylchlorid. Hier wird intermediär ein Kation **53** gebildet, es kommt zur Addition eines Chloridions und anschließend zur Eliminierung von Dichlorphosphinsäure^[41].

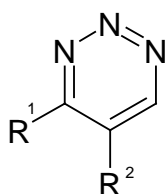


3 Problemstellung

3.1 Allgemeines

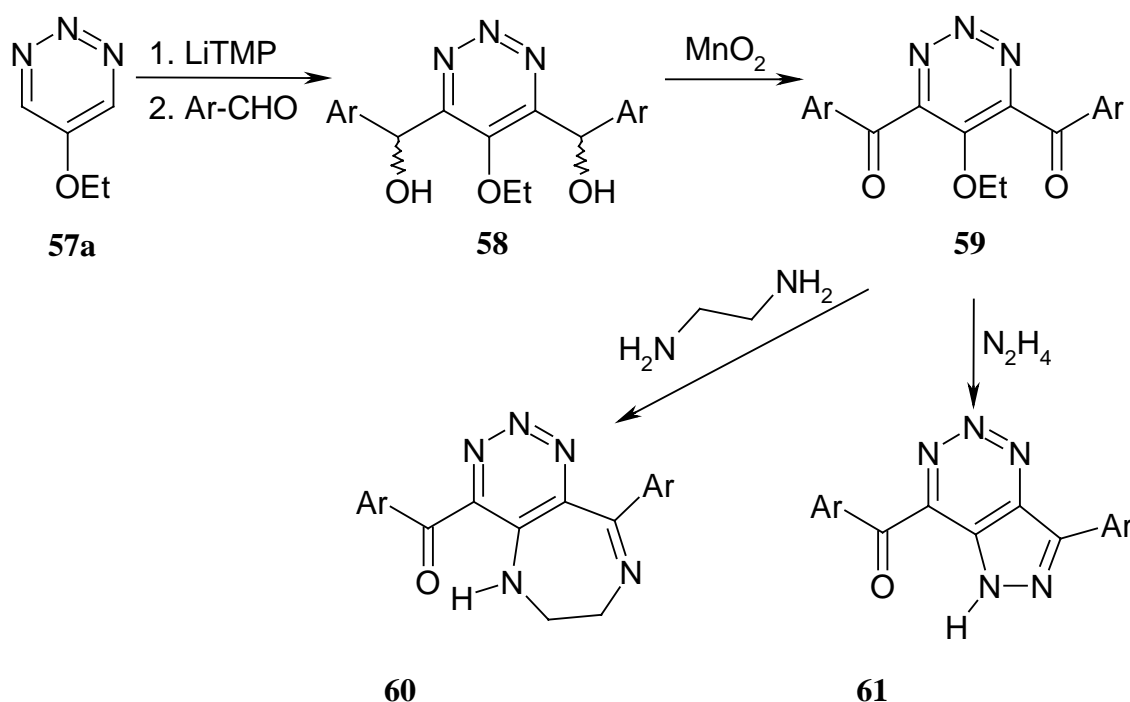
Monosubstituierte, nicht anellierte 1,2,3-Triazine **56** sind chemisch reaktiver als die disubstituierten Vertreter, da durch eine freie Position in Nachbarschaft zu den Ringstickstoffen eine einfache Hydrolyse und damit Ringöffnung und Zersetzung möglich ist. Aus diesem Grund beschränken sich die derzeit bekannten Vertreter auf eine vergleichsweise geringe Anzahl an unterschiedlichen Substituenten^[5]. Bedingt durch die oxidative Darstellung über 1-Aminopyrazole **13** ist es außerdem nicht möglich, beliebige Substituenten in das 1,2,3-Triazinsystem zu integrieren. Eine synthetische Möglichkeit zur Einführung von Substituenten in das bereits aufgebaute 1,2,3-Triazinringsystem ist daher wünschenswert.

Obwohl die Darstellung von einfachsubstituierten monocyclischen 1,2,3-Triazinderivaten **56** seit etwas mehr als 15 Jahren bekannt ist^[11, 12], beschäftigt sich bisher nur eine Veröffentlichung mit den Reaktionen dieser 1,2,3-Triazine^[42].



56 (R^1 od. $R^2 = H$)

Dort werden mittels dirigierter *ortho*-Metallierung^[43] Elektrophile in das donorsubstituierte 1,2,3-Triazinringsystem **57a** eingeführt. Durch Verwendung von aromatischen Aldehyden gelang eine Funktionalisierung des 1,2,3-Triazinringsystems und der Aufbau von 1,2,3-Triazino[5,4-*e*]-1,4-diazepinen **60** und Pyrazolo[4,3-*d*]-1,2,3-triazinen **61**.



Für die Einführung von Nukleophilen in das monosubstituierte 1,2,3-Triazinringsystem **56**, und damit eine Funktionalisierung des bestehenden 1,2,3-Triazinringes, gibt es bisher keine synthetischen Möglichkeiten.

3.2 S_N^H-Reaktionen an 1,2,3-Triazinen

Die Reaktivität von Heterocyclen im Sinne einer S_N^H-Reaktion läßt sich, wie oben dargestellt, durch mehrere Faktoren steigern:

- Einführung zusätzlicher Azafunktionen im Ringsystem
- Verwendung von akzeptorsubstituierten Heteroaromaten
- elektrophile Aktivierung

Das 1,2,3-Triazinringsystem sollte gegenüber Nukleophilen hoch reaktiv sein. Die vicinale Anordnung der Heteroatome im Ring bewirkt eine zusätzliche Lokalisierung der π -Elektronen und damit eine Absenkung der Aromatizität, so daß sich der Effekt der drei vorhandenen Azafunktionen stärker auswirken sollte, als bei dem isomeren 1,2,4-Triazin.

Da vom unsubstituierten 1,2,3-Triazin (**3**) bekannt ist^[19], daß ein Angriff starker Nukleophile an C-4 und C-6 erfolgt und eine Ringöffnung bewirkt und auch bei zweifach substituierten 1,2,3-Triazinen **20** im Falle von Natriumhydroxid eine Ringöffnung aufgrund einer Reaktion an C-4/C-6 beobachtet wurde^[44], erscheint es notwendig, Reaktionen an monosubstituierten 1,2,3-Triazinen **56** durch Verwendung von Elektrophilen zu steuern, um eine Substitution an C-5 zu erreichen.

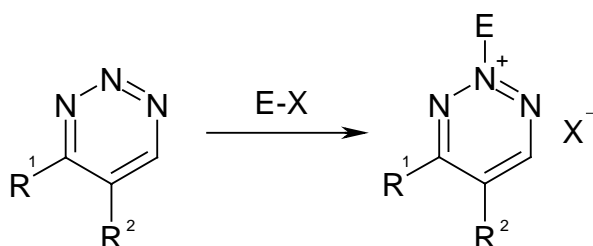
Bisher wurden bei einer elektrophilen Aktivierung an *N*-2 ausschließlich Reaktionen an C-5 beobachtet^[19, 23, 24]. Da dies aber nur an 4,6-disubstituierten 1,2,3-Triazinen **20** untersucht worden ist, stellt sich hier die Frage, ob dieses Prinzip auch auf einfach substituierte 1,2,3-Triazine **56** übertragbar ist oder ob eventuelle Konkurrenzreaktionen zwischen C-5/C-6 auftreten, bzw. ob, trotz Aktivierung an *N*-2, eine Reaktion an C-4/C-6 möglich ist. Außerdem ist es ungeklärt, ob eine elektrophile Addition primär nicht an den, laut Berechnungen^[19, 20], stärker negativ polarisierten Stickstoffatomen *N*-1 und *N*-3 statt findet.

Gelingt eine elektrophile Aktivierung an diesem System, so steigert sich dadurch erneut die Reaktivität im Sinne der S_N^H -Reaktion und auch sehr schwache Nukleophile sollten addiert werden können.

3.3 Aufgabenstellung

Als Ziele dieser Arbeit sind somit zu nennen:

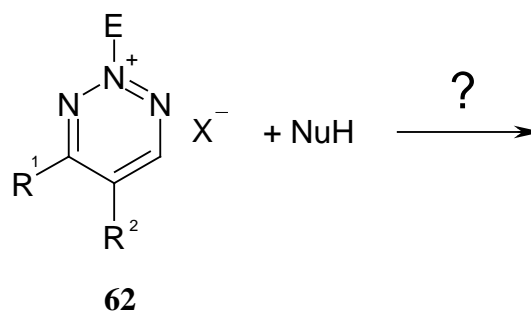
1. Darstellung und Isolierung von 1,2,3-Triaziniumsalzen **62** durch elektrophile Aktivierung von monosubstituierten 1,2,3-Triazinen **56**. Dabei sollen möglichst alle bekannten Aktivierungsmethoden (Protonierung, Acylierung, Alkylierung und Verwendung von *N*-Oxiden) überprüft werden.



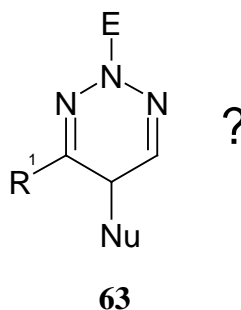
56 R^1 od. $R^2 = H$

62

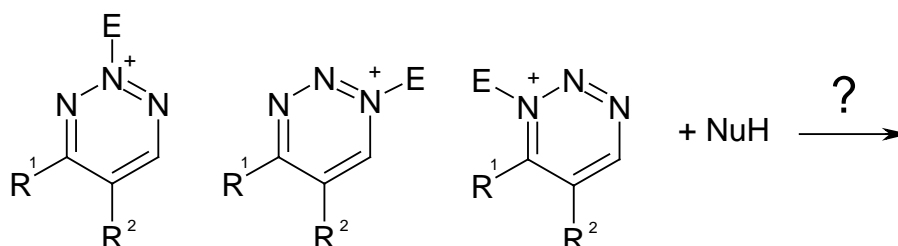
2. Synthetische Verknüpfung von elektrophiler Aktivierung mit nukleophilen Substitutionen im Sinne von S_N^H -Reaktionen, um damit eine Derivatisierung eines bereits bestehenden 1,2,3-Triazinringsystems zu ermöglichen.



3. Überprüfung der theoretischen Voraussagen^[32] für sehr π -elektronenarme Heterocyclen bezüglich Reaktivität und Rearomatisierungstendenz der entstehenden σ -Komplexe. Ist die Isolation von Dihydroaddukten möglich?

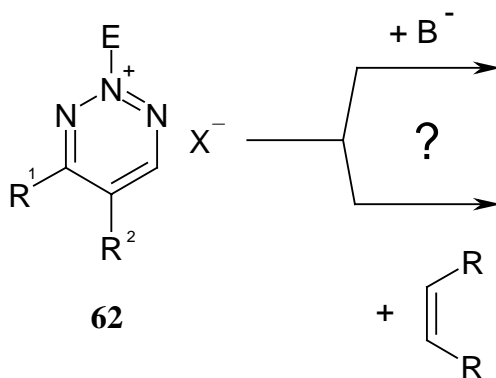


4. Es sollen regiochemische Aussagen über die elektrophile Aktivierung und die anschließend erfolgenden nukleophilen Substitutionsreaktionen getroffen werden. An welchem Stickstoffatom wird elektrophil addiert und wie wirkt sich dies auf die Substitution aus?



62

5. Die Reaktivität der dargestellten 1,2,3-Triazininiumsalze soll weitergehend untersucht werden. So könnten Alkylsalze deprotoniert, die daraus entstehenden Ylide alkyliert werden und allgemein eine Diels-Alder-Reaktion bei milderem Bedingungen möglich sein.



II Ergebnisse und Diskussion

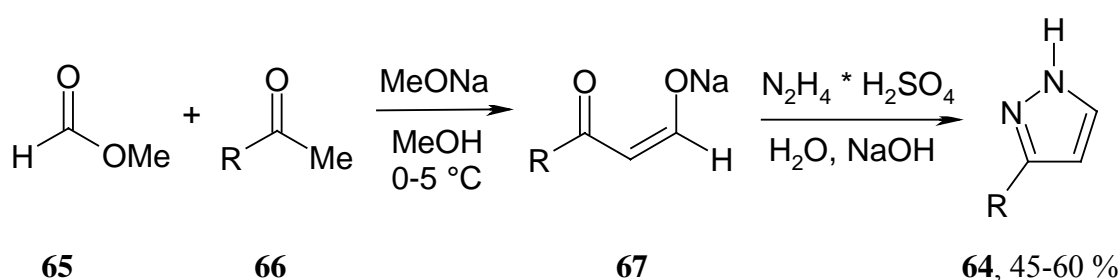
1 Darstellung der verwendeten 1,2,3-Triazine 56

1.1 Allgemeines

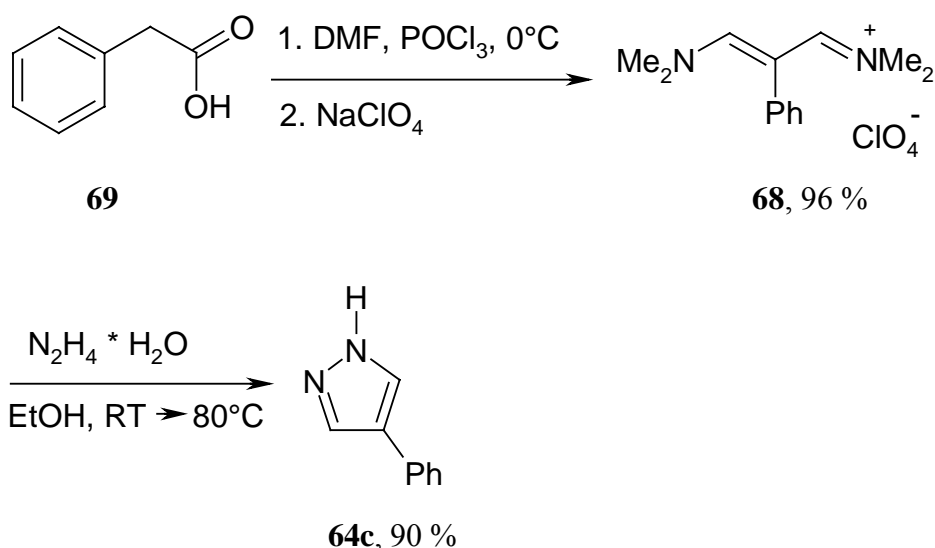
Aufgrund der beschriebenen Effekte die elektronenspendende Substituenten auf die Reaktivität von Heteroaromaten ausüben, haben wir uns in dieser Arbeit auf die Verwendung von Alkyl- und Phenylsubstituenten, sowie zusätzlich desaktivierende Carbonsäureester beschränkt.

1.2 Darstellung der Pyrazole 64

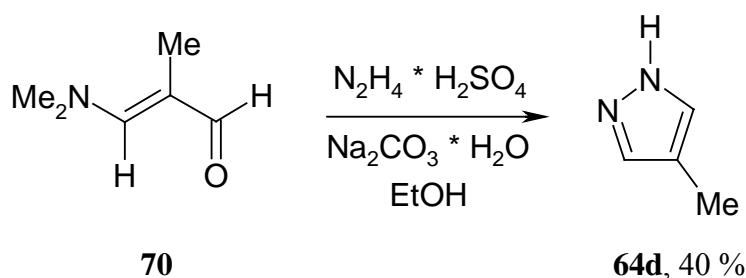
3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-1*H*-pyrazole (**64a,b**) werden durch eine *Claisensche Esterkondensation*^[45-47] aus Ameisensäure-methylester (**65**) und Aceton (**66a**, R = Me) bzw. Acetophenon (**66b**, R = Ph) und anschließender Umsetzung mit Hydrazinsulfat nach *Knorr*^[48, 49] dargestellt.



4-Phenyl-1*H*-pyrazol (**64c**) wird aus dem Vinamidiniumsalz^[50] **68** mit anschließender Cyclisierung durch Hydrazinhydrat erhalten^[51].

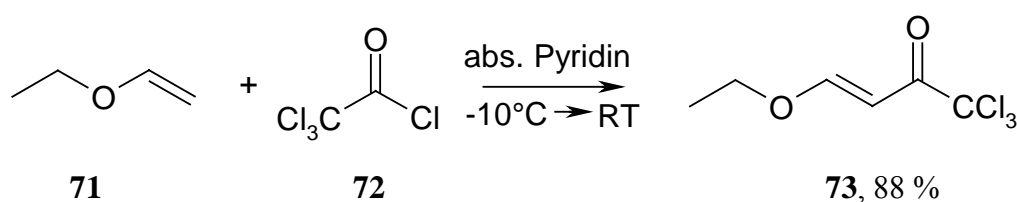


4-Methyl-1*H*-pyrazol (**64d**) wird durch Umsetzung von 3-(Dimethylamino)-2-methyl-2-propanal (**70**) mit Hydrazinsulfat synthetisiert^[52].

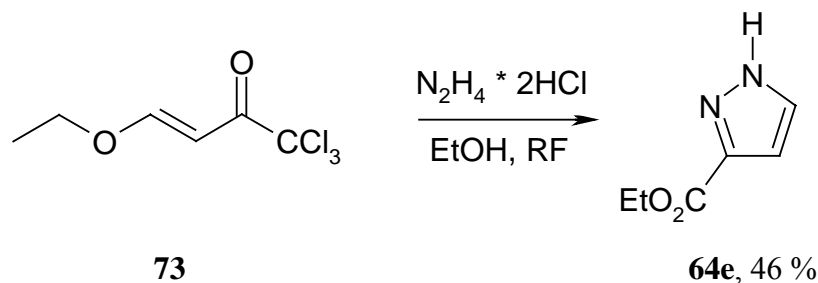


Die bisher in der Literatur beschriebene Methode zur Darstellung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) geht von einer [2+3]-Cycloaddition mit Diazomethan, anschließender Aminierung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure und erneuter Veresterung der entstehenden Carbonsäure durch Diazomethan aus^[16]. In der neueren Literatur ergibt sich die Möglichkeit einer Vermeidung von Diazomethan unter Erhalt der Esterfunktion, die der bekannten Methode vorgezogen wurde.

Aus Trichloracetylchlorid (**71**) und Ethylvinylether (**72**) gewinnt man β -Ethoxyvinyltrichlormethylaceton (**73**)^[53].

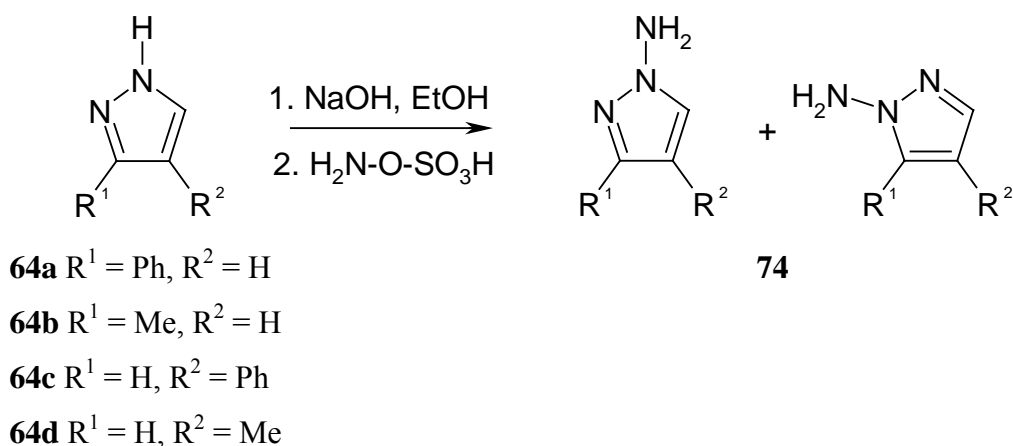


Durch Umsetzung mit Hydrazinhydrochlorid erhält man 1*H*-Pyrazol-3(5)-yl-carbonsäure-ethylester (**64e**)^[54].



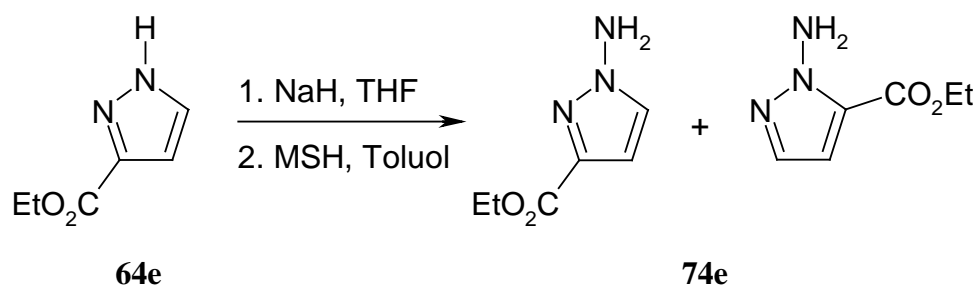
1.3 Aminierung

Die Pyrazole **64a-d** werden durch Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure im alkalischen Medium aminiert.



Man erhält im Falle **64a,b** ein Gemisch aus den 1-Amino-3- und 1-Amino-5-substituierten Pyrazolen **74a,b**, welches jedoch ohne vorherige Aufarbeitung in der sich anschließenden Oxidation eingesetzt werden kann.

Um die vorhandene Estergruppierung zu erhalten, wird der Pyrazolcarbonsäure-ethylester **64e** mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend mit frisch dargestelltem (*O*-Mesitylensulfonyl)-hydroxylamin (**75**, MSH)^[55, 56] aminiert.

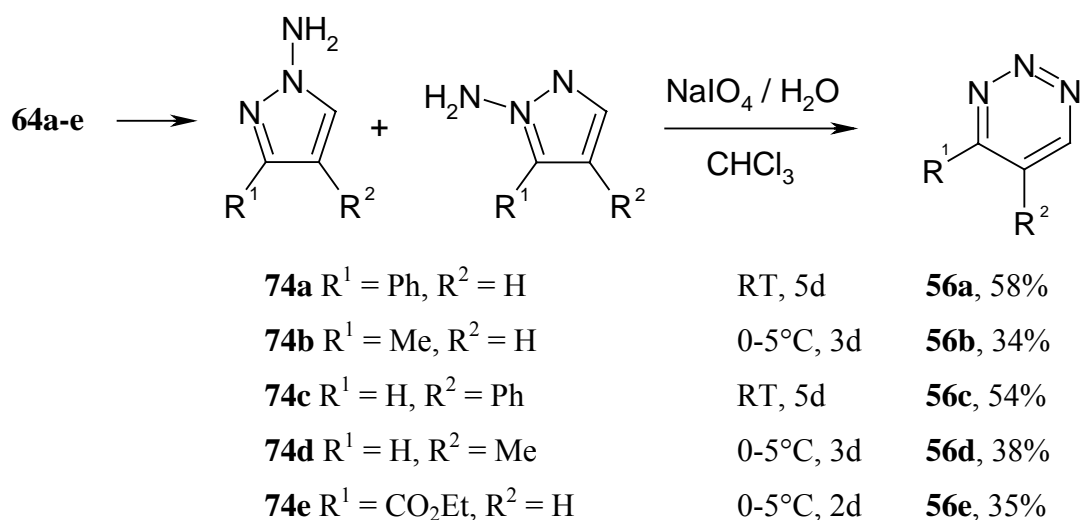


1.4 Oxidation

Alle dargestellten 1-Aminopyrazole **74** werden in einer Zwei-Phasen-Reaktion durch Natrium-*meta*-periodat zu den entsprechenden 1,2,3-Triazinen **56** oxidiert. Dabei muß in großer Verdünnung gearbeitet werden, um eine sich anschließende Zersetzung der 1,2,3-Triazine **56** durch das Oxidationsmittel zu vermeiden. Im Falle der methyl-substituierten Pyrazole **64b,d** sowie des 3(5)-Pyrazolylestere **64e** ist die Reaktionstemperatur auf 0-5°C zu halten, andernfalls kann bei Raumtemperatur gearbeitet werden.

Alle Oxidationen benötigen mehrere Tage Reaktionszeit, eine zeitintensive Aufarbeitung durch Säulenchromatographie und laufen in maximal zufriedenstellenden Gesamtausbeuten (30-60% bezogen auf Aminierung und Oxidation) ab.

Im Falle des 1-Amino-pyrazol-3(5)-carbonsäure-ethylesters (**64e**) wird nur das 3-Isomere zum 1,2,3-Triazin **56e** oxidiert^[57], was die Ausbeute an 1,2,3-Triazin **56e** nochmals verringert. Das zweite Isomere kann quantitativ zurück gewonnen werden.



Auf diese Weise kann man die 1,2,3-Triazine **56** in Mengen von ca. 2-3 g erhalten und unter Schutzgas bei 0°C auch längere Zeit aufbewahren. Die meisten Reaktionen wurden mit den am einfachsten zugänglichen 1,2,3-Triazinen **56a-c** durchgeführt.

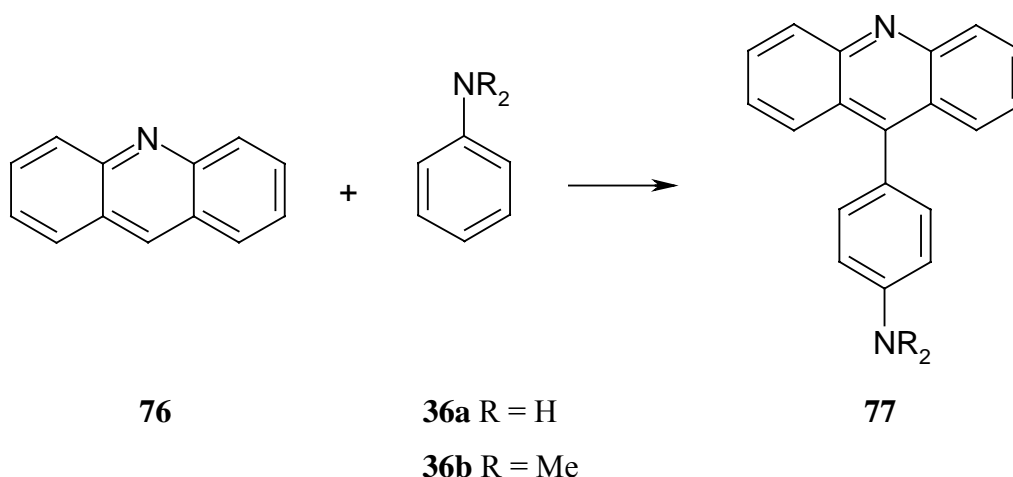
Die dargestellten 1,2,3-Triazine **56c** und **56e** sind literaturunbekannt und wurden vollständig charakterisiert.

2 Umsetzung der 1,2,3-Triazine **56** mit C-Nukleophilen

2.1 Allgemeines

Zunächst sollte überprüft werden, ob monosubstituierte 1,2,3-Triazine **56** auch ohne zusätzliche Aktivierung durch Substitution an den Stickstoffatomen mit Nukleophilen im Sinne einer S_N^H -Reaktion umgesetzt werden können.

Von Acridin (**76**) ist bekannt, daß sogar schwache Nukleophile, wie Arylamine **36**, ohne zusätzliche Hilfsmittel wie Basen und Oxidationsmittel im Sinne einer S_N^H -Reaktion addiert werden^[58].

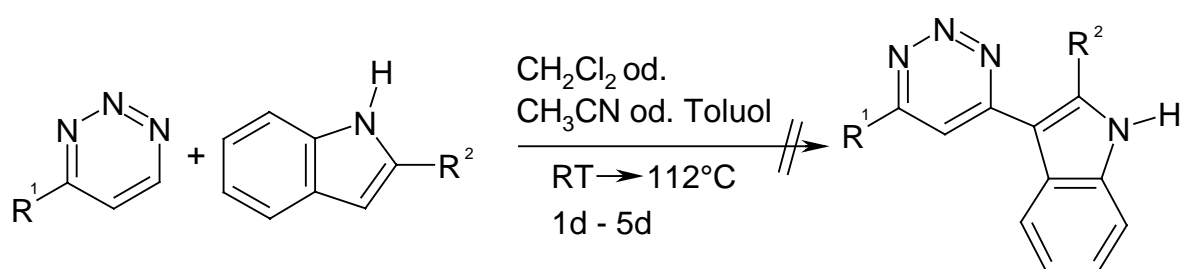


Auch die in der Einleitung beschriebenen Chinoxalinone **35** addieren elektronenreiche Heterocyclen wie Indol oder Pyrrol ohne zusätzliche Aktivierung^[35].

Da sich 1,2,3-Triazine durch eine für Heterocyclen ungewöhnlich starke Ladungslokalisierung und eine damit verbundene starke Verminderung des aromatischen Charakters auszeichnen, erschienen Umsetzungen mit schwachen C-Nukleophilen möglich.

2.2 Umsetzung mit Indolen **46**

In verschiedenen Reaktionen wurden die dargestellten 1,2,3-Triazine **56** mit Indolen **46** umgesetzt. Dabei konnte jedoch auch durch Variation des Lösungsmittels und bei unterschiedlichen Temperaturen keinerlei Umsetzung der Edukte dünnschichtchromatographisch beobachtet werden.



56a $R^1 = \text{Ph}$ **46a,b** $R^2 = \text{H, Me}$

56b $R^1 = \text{Me}$

56e $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$

78

Auch die 5-substituierten 1,2,3-Triazine **56c,d** zeigten keinerlei Reaktion. Im Falle des mit einer zusätzlich elektronenziehenden Gruppe substituierten 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylesters (**56e**) konnte nach 3d Reaktionszeit bei 60°C eine teilweise Umsetzung beobachtet, aus dem komplexen Reaktionsgemisch jedoch keine charakterisierbaren Verbindungen isoliert werden.

Das eingesetzte Indol **46** konnte in allen Fällen quantitativ zurückgewonnen werden.

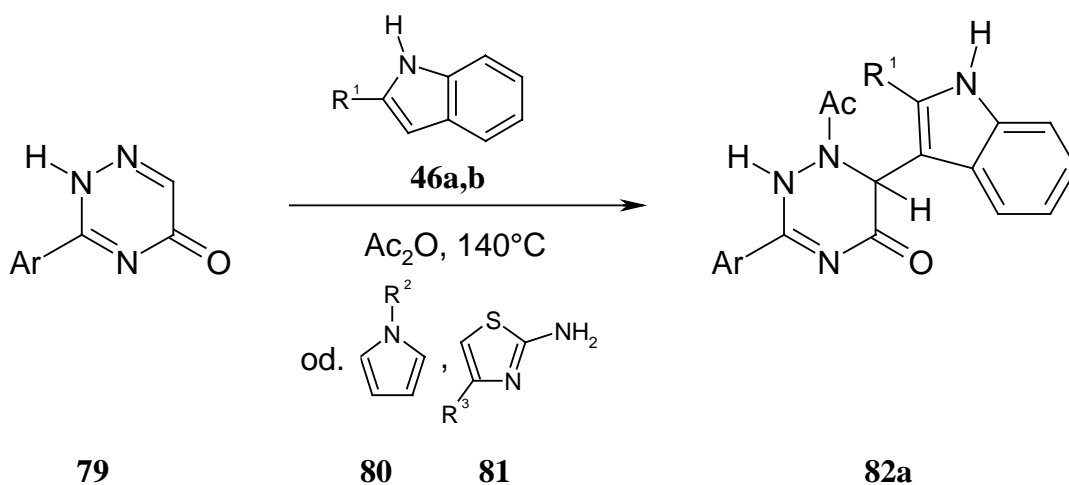
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf weitere Umsetzungen der nicht aktivierten 1,2,3-Triazine **56** verzichtet.

3 Aktivierung der 1,2,3-Triazine **56** durch Acylierung

3.1 Allgemeines

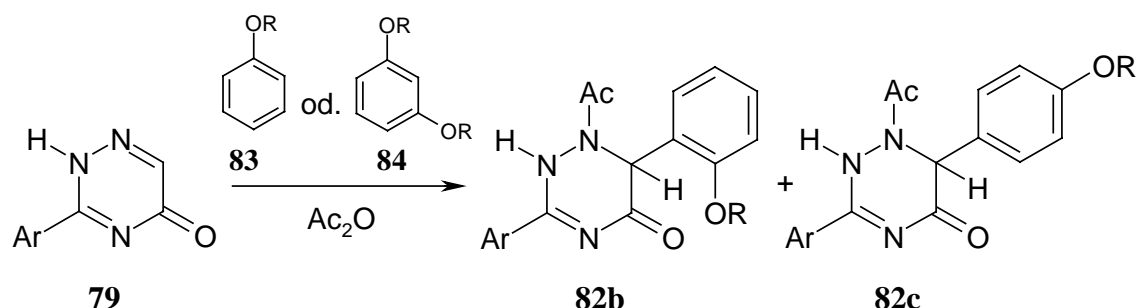
Eine Aktivierung des 1,2,3-Triazinsystems **56** durch Acylierung an den Stickstoffpositionen erschien, besonders in Bezug auf die leichte Abspaltbarkeit der Acylgruppe im S_N^H -Produkt, interessant.

Chupakhin und Neunhoeffter berichten in verschiedenen Veröffentlichungen über die durch Acylierung eingeleitete Umsetzung von 1,2,4-Triazin-5(2*H*)-onen **79** mit schwachen C-Nukleophilen^[59-61].

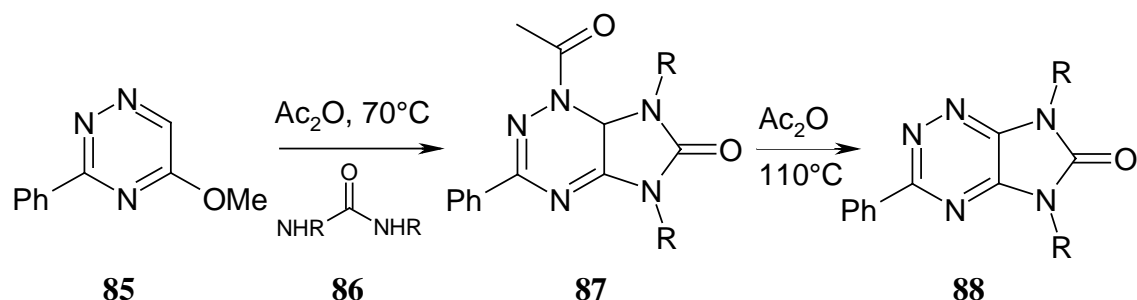


Dabei konnten in verschiedenen Umsetzungen auch mit Nukleophilen wie Pyrrolen **80** oder 2-Aminothiazolen **81** die entsprechenden Dihydroaddukte **82** isoliert werden. Eine Abspaltung der Acylgruppe aus dem Dihydroaddukt **82** wurde nicht untersucht.

Auch die Einführung von Phenolen **83** oder Resorcin (**84a**, R = H) gelang durch Reaktion in Essigsäureanhydrid.



Durch die Verwendung von Harnstoffderivaten **86** als *N*-Nukleophil bei Umsetzungen mit substituierten 1,2,4-Triazinen **85** konnte ein Weg zu 6-Azapurinen **88** aufgezeigt werden. Hier gelang die Abspaltung der Acylgruppe durch eine einfache Temperaturerhöhung^[61].

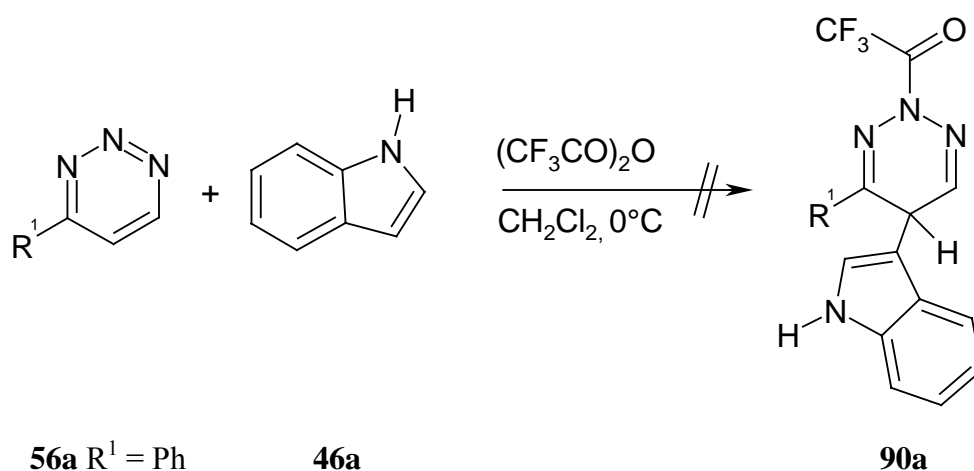


Bessere Ausbeuten und eine leichtere Abspaltbarkeit der Acylgruppe erreichte Chupakhin^[61] durch die Verwendung von Trifluoressigsäureanhydrid.

Da 1,2,3-Triazine **56**, im Vergleich zu 1,2,4-Triazinen **85** oder 1,2,4-Triazin-5(2*H*)-onen **79**, als elektronenärmere Systeme betrachtet werden müssen, sollten Aktivierungen durch Acylierung, gefolgt von Umsetzungen mit C-Nukleophilen, in analoger oder ähnlicher Weise durchführbar sein.

Indol (**46a**) und 2-Methylindol (**46b**) reagieren nur langsam mit TFEA unter Bildung von neuen Produkten, so daß hier das ebenfalls vorgelegte 1,2,3-Triazin **56** schneller reagieren müsste.

Die 1,2,3-Triazine **56a,b** wurden mit Indol (**46a**) in Dichlormethan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Trifluoressigsäureanhydrid wurde äquimolar und ebenfalls gekühlt in starker Verdünnung innerhalb von 1.5 h zugegeben. Dünnschichtchromatographisch beobachtbar ist eine stetige Zunahme von Umsetzungsprodukten, die chromatographisch nicht getrennt werden konnten.



Sowohl das 4-Phenyl- **56a** als auch das 5-Phenyl-1,2,3-triazin **56c** reagieren in gleicher Weise und konnten nach Abbruch der Reaktion nicht zurückgewonnen werden. Trifluoressigsäureanhydrid scheint gegenüber den eingesetzten 1,2,3-Triazinen **56** zu reaktiv zu sein und eine Folgereaktion einzuleiten, bevor das ebenfalls vorgelegte Nukleophil addieren kann.

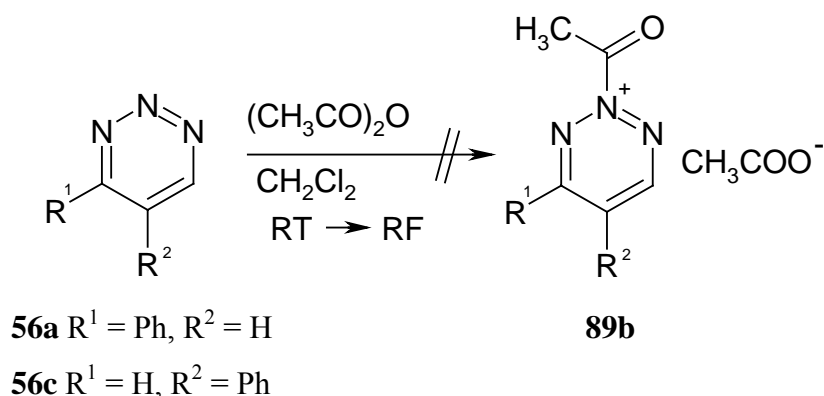
Indol (**46a**) konnte in 40-55% Ausbeute aus dem Produktgemisch zurückgewonnen werden.

Aufgrund dieser negativen Ergebnisse wurde auf weitere Umsetzungen mit Trifluoressigsäureanhydrid verzichtet.

3.3 Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid

3.3.1 Umsetzungen ohne Zugabe eines Nukleophils

Da sich Trifluoressigsäureanhydrid als zu reaktiv erwiesen hatte, wurden die Möglichkeit einer Isolierung eines acetylierten 1,2,3-Triazins (**89b**) untersucht.



Bei Umsetzungen der 1,2,3-Triazine **56a,c** in Dichlormethan konnte bei Raumtemperatur auch nach mehreren Stunden keine Veränderung festgestellt werden. Nach 1 h Reaktionszeit bei Siedetemperatur wurde dünnschichtchromatographisch die Bildung mehrerer Produkte festgestellt, die sich jedoch säulenchromatographisch nicht auftrennen ließen. In den IR- und ^1H -NMR-Spektren des Produktgemisches findet man Hinweise auf acetylierte 1,2,3-Triazine **89b**. In beiden Fällen konnte das eingesetzte 1,2,3-Triazin **56a,c** in 30-40% Ausbeute zurückgewonnen werden.

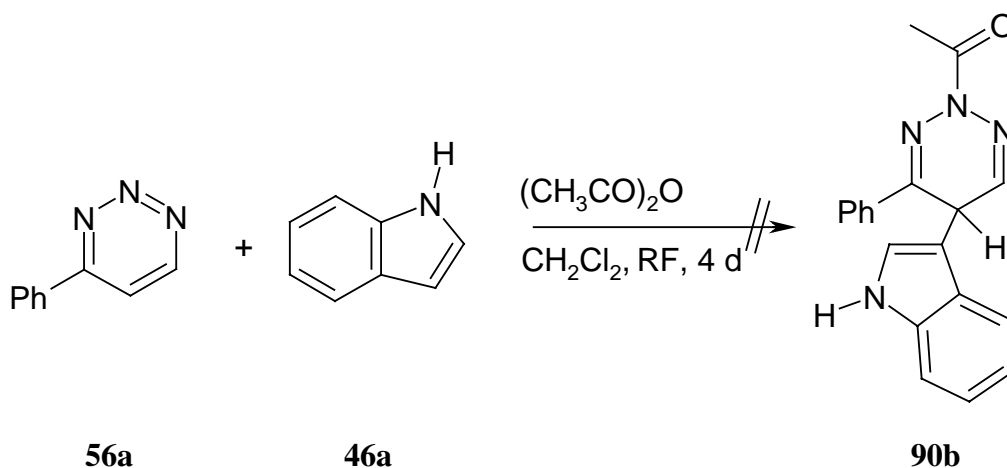
Essigsäureanhydrid reagiert also deutlich langsamer und weniger aggressiv mit den verwendeten 1,2,3-Triazinen **56a,c**, so daß hier eine Aktivierung erfolgversprechender erschien.

3.3.2 Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils

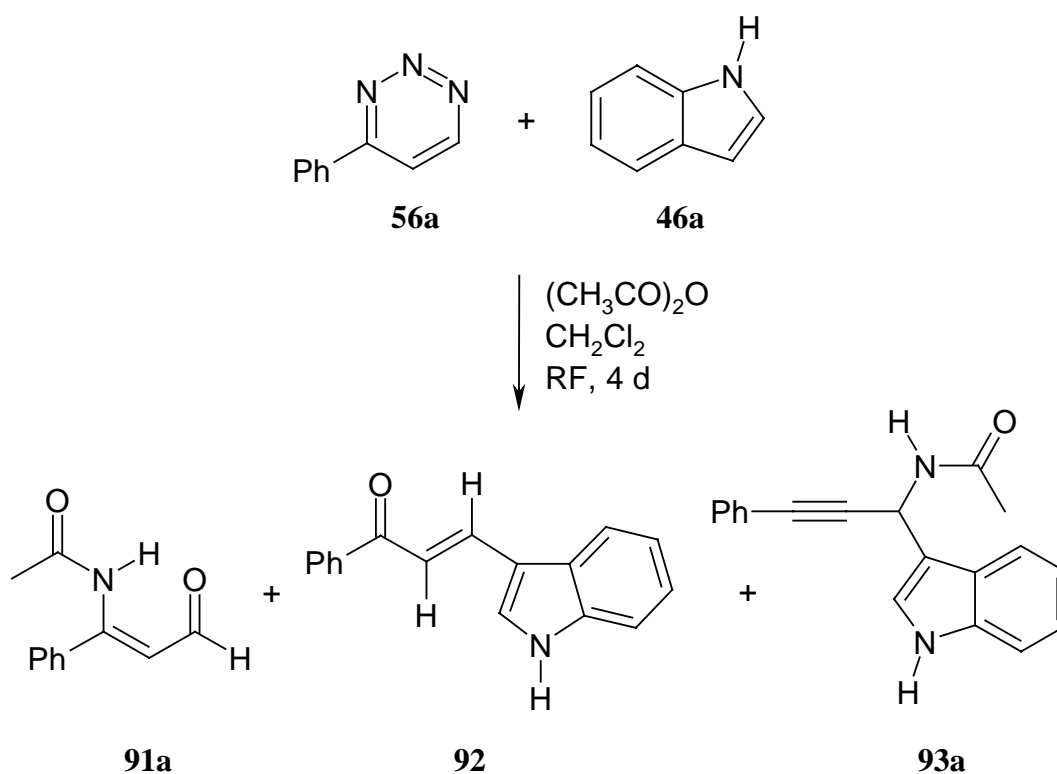
Zunächst wurde erneut überprüft, ob sich die zu verwendenden Nukleophile mit Essigsäureanhydrid umsetzen. Sowohl die Indole **46** als auch Dimethylanilin (**36b**) und Dimethylresorcin (**84b**) reagieren auch unter drastischen Bedingungen nicht mit ESA.

3.3.2.1 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a)

Bei einer äquimolaren Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) mit Essigsäureanhydrid und dem doppelten molaren Überschuß von Indol (**46a**) in Dichlormethan konnten nach 4 d Reaktionszeit bei Siedetemperatur mehrere Produkte isoliert werden. Entgegen den Erwartungen handelte es sich dabei aber nicht um Indolyl substituierte *N*-Acetyl-1,2,3-triazine (**90b**).



Stattdessen wurden Produkte **91-93** isoliert, die sich alle als Folgeprodukte einer elektrophilen Addition an die 1,2,3-Triazinstickstoffatome interpretieren lassen.



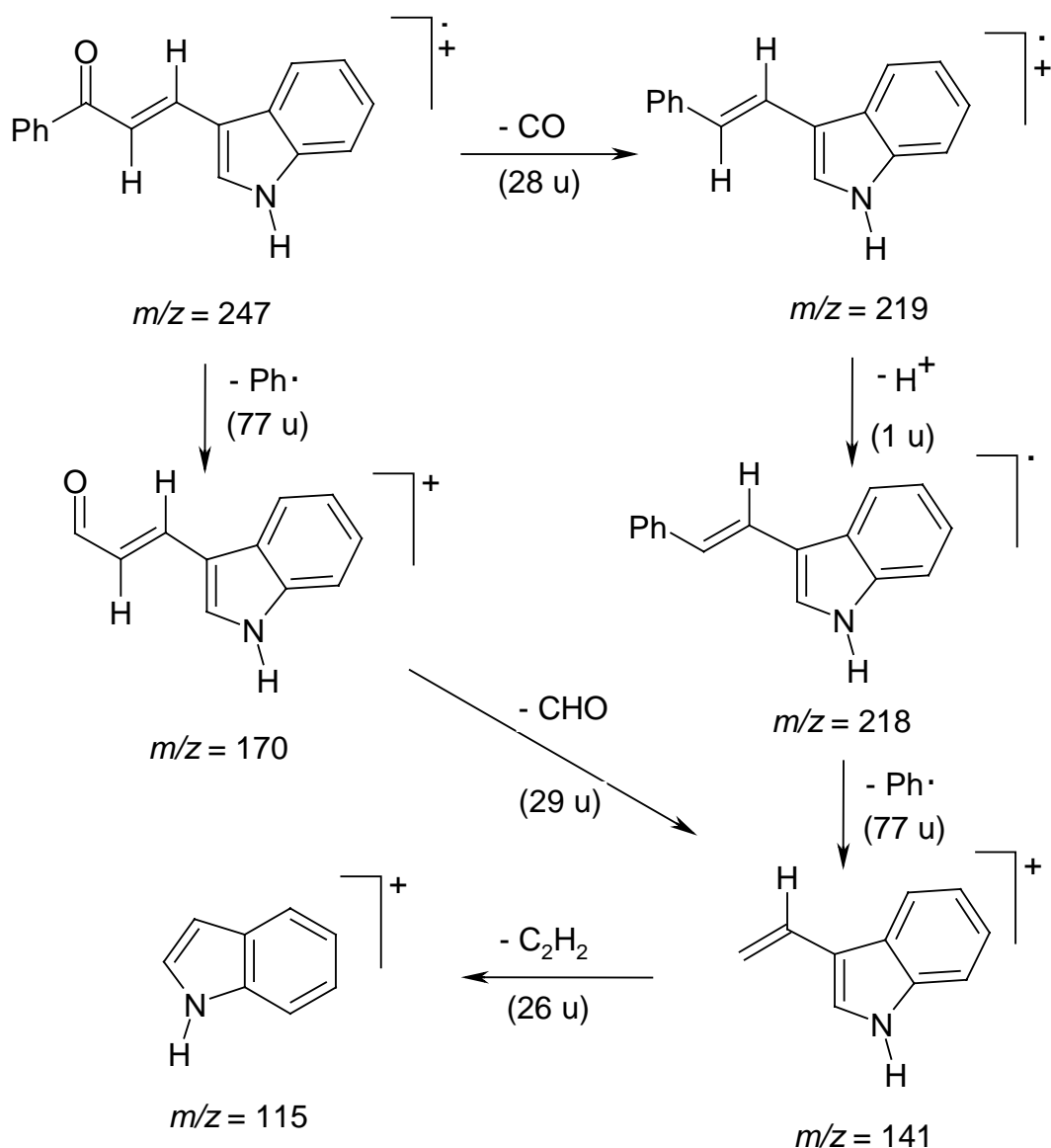
Neben dem im Überschuß eingesetzten und in 42 % zurückgewonnen Indol (**46a**) und nicht umgesetztem 1,2,3-Triazin **56a** (9 %) wurden noch *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91**) in 23 %, 3-(1'*H*-Indol-3'-yl)-1-phenyl-propenon (**92**) in 8 % und *N*-[1-(1'*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamide (**93a**) in 12 % Ausbeute isoliert.

Da der Aldehyd **91** in später durchgeführten und im Kapitel **4.3** besprochenen Reaktionen in größerer Ausbeute und sauberer isoliert werden konnte, werden Spektren und Mechanismus dort besprochen (S. 42-44). Gebildet wird er durch eine elektrophile Addition an *N*-3 des 1,2,3-Triazins **56** und dem sich unmittelbar anschließendem nukleophilen Angriffs des Acetatanions an C-6.

Im Massenspektrum des rötlichen Feststoffs **92** tritt der Molekülpeak bei $m/z = 246$ auf. Zusammen mit der Elementaranalyse ergab dies eine Summenformel von $C_{17}H_{13}NO$.

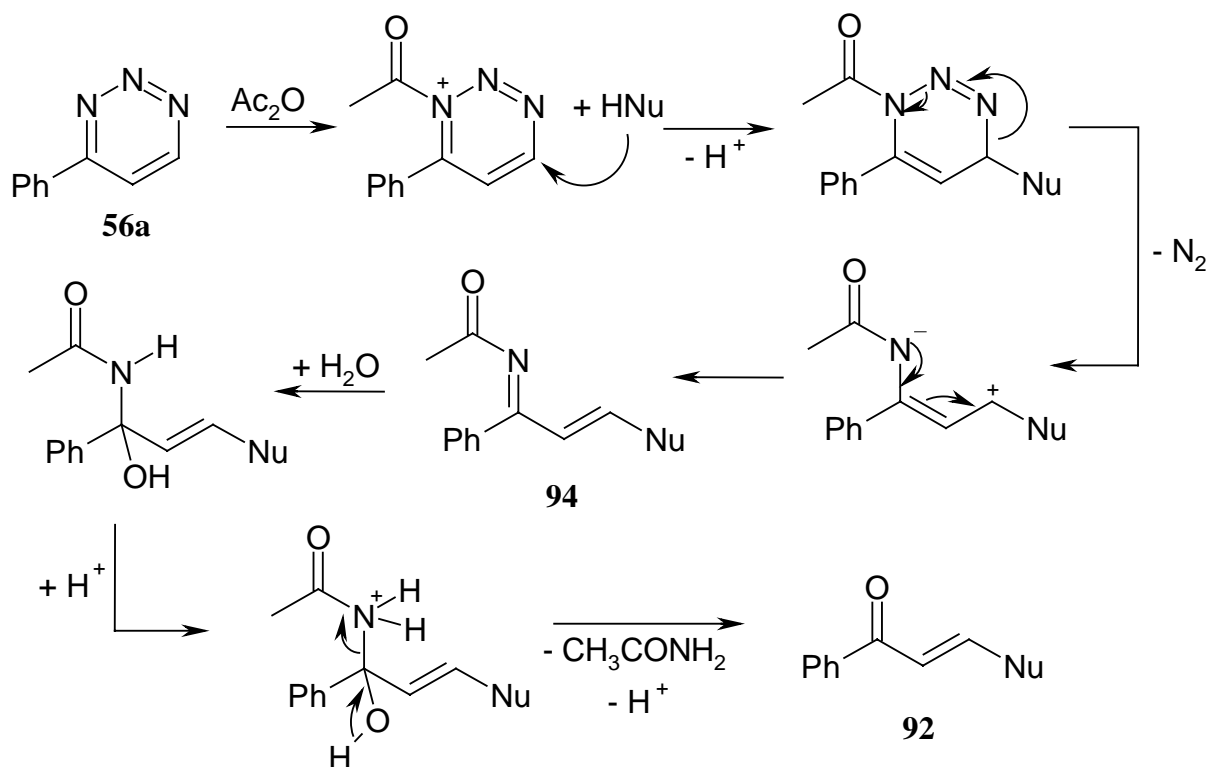
Das Propenon **92** zeigt im IR-Spektrum die erwarteten Schwingungsbanden des Indol *N*-H bei $\tilde{\nu} = 3404\text{ cm}^{-1}$, der α,β -ungesättigten C=O Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1703\text{ cm}^{-1}$, der typischen C=C Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 1652\text{ cm}^{-1}$ und der C=C Deformationsschwingungen bei $\tilde{\nu} = 750\text{ cm}^{-1}$.

Im ^1H -NMR Spektrum überlagern sich die Resonanzen der Protonen des Phenylrings mit denen der aromatischen Indolyl- und einem der beiden Ethenylprotonen. Das 3-H-Signal ist als Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 7.73$ mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{2,3} = 15.5\text{ Hz}$ zu sehen, was auf eine *E*-Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung hindeutet. Durch (H,H)-COSY Experimente konnte das zweite Alkenproton bei $\delta_{\text{H}} = 8.14\text{--}8.00$ nachgewiesen werden. (H,C)-COSY Experimente ermöglichen die Zuordnung der ^{13}C -Signale bei $\delta_{\text{C}} = 139.89$ und $\delta_{\text{C}} = 117.68$ zu der Ethenylgruppe. Der in Schema 5 formulierte Massenzerfall unterstützt die vorgeschlagene Struktur.



Schema 5: Formulierter Massenzerfall von 3-(1'*H*-Indol-3'-yl)-1-phenyl-propenon (**92**)

Mechanistisch lässt sich die Bildung von **92** durch eine elektrophile Acetylierung an *N*-3, gefolgt von einem nukleophilen Angriff des Indols (**46a**) an C-6 und anschließender Eliminierung von Stickstoff erklären. Das zunächst entstehende Acetamid **94** kann durch die säulenchromatographische Aufarbeitung oder durch in der Reaktionsmischung vorhandene geringe Mengen an Wasser gespalten werden (Schema 6).



Schema 6: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des 3-(1'*H*-Indol-3'-yl)-1-phenylpropenon (**92**).

Die Aufklärung der Struktur der Acetylenverbindung **93a** gelang nur teilweise durch die ermittelten spektroskopischen Daten.

Im Massenspektrum tritt zwar der Molekülpeak von $m/z = 288$ auf und die Elementaranalyse ergab auch die gesuchte Summenformel von $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$, aber die NMR-Spektren geben nur unzureichende Hinweise auf die ungewöhnliche Struktur.

So beobachtet man zwar die Phenyl- und Indolylprotonensignale, die Acetylengruppe erscheint im ^{13}C -Spektrum aufgrund der geringen Substanzmenge nur äußerst schwach. Auch im IR-Spektrum fehlt die charakteristische $\text{C}\equiv\text{C}$ Schwingung bei $2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$.

Endgültig aufgeklärt wurde die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2).

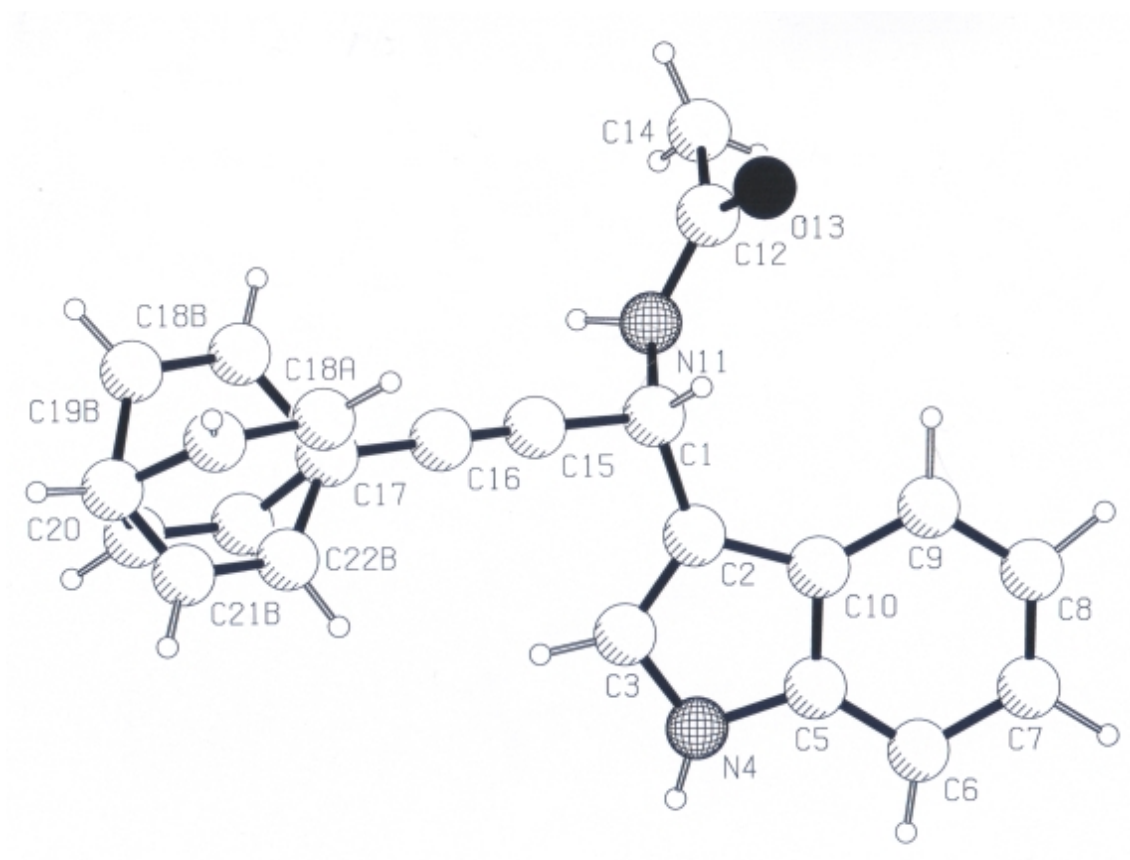


Abb. 2: Röntgenstrukturanalyse von *N*-[1-(1'*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamid (**93a**). Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC Nomenklatur.

Die Struktur kristallisiert im monoklinen Kristallgitter der Raumgruppe *C2/c* und der Phenylsubstituent ist statistisch fehlgeordnet. Es liegen zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Indol-NH und dem Indolstickstoff des benachbarten Moleküls sowie zwischen dem Amid-NH und der Carbonylgruppe vor (Abb. 3).

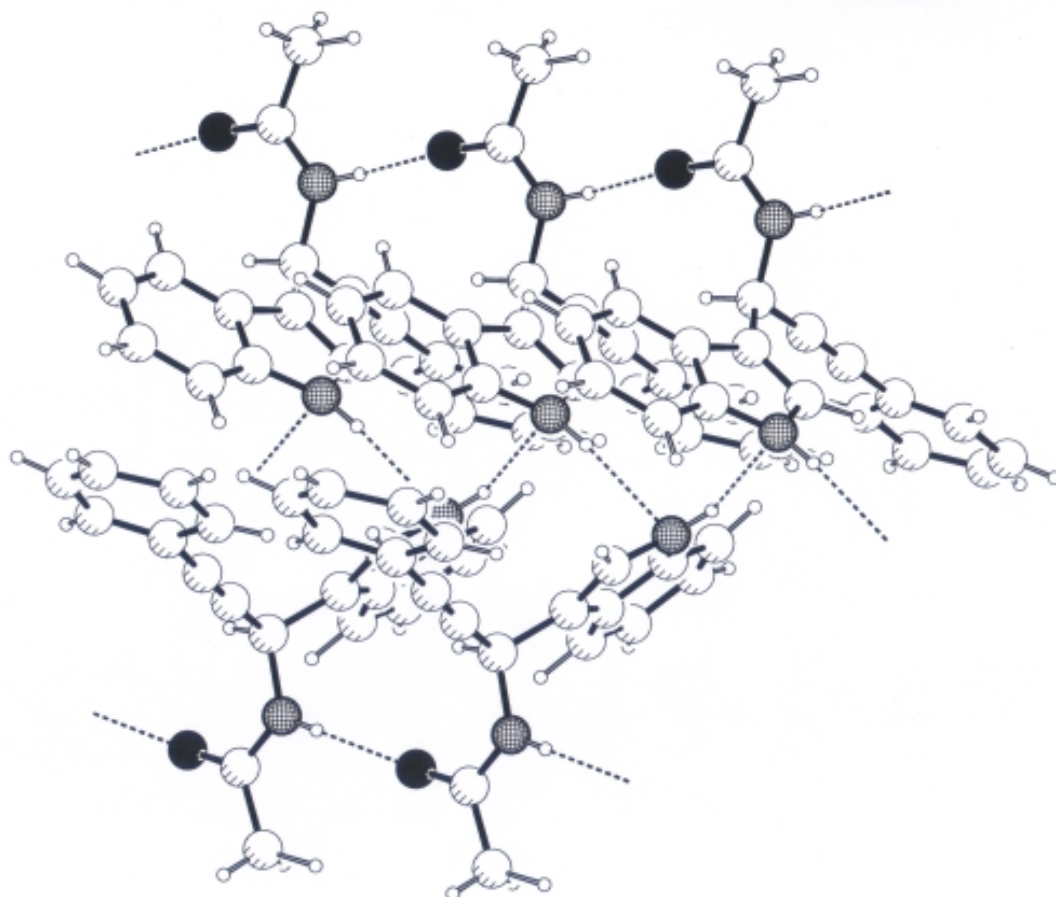
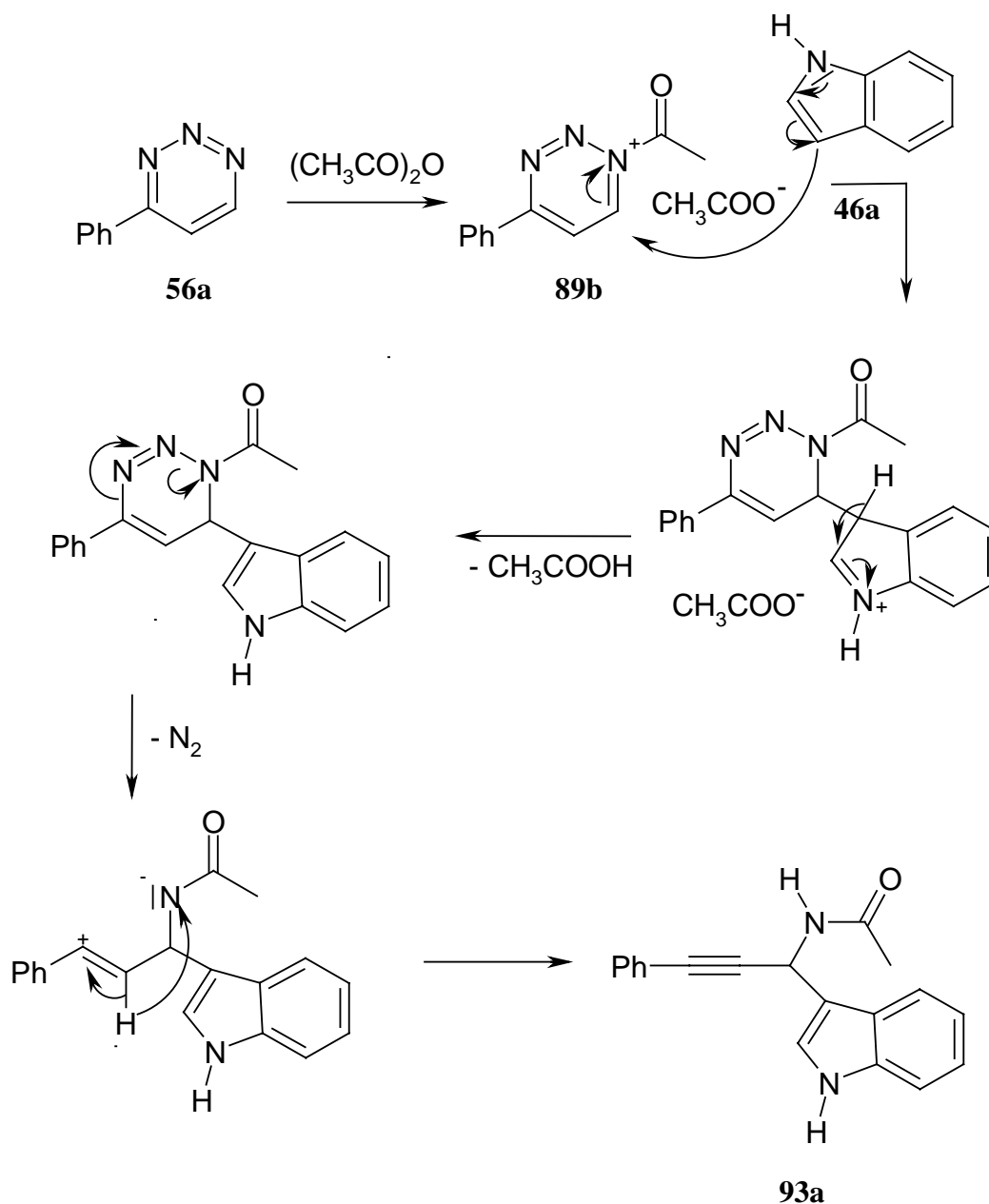


Abb. 3: Elementarzelle von *N*-[1-(1'*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamide (**93a**). Gekennzeichnet sind die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Mechanistisch läßt sich die Bildung des Acetylenderivats **93a** erneut durch eine elektrophile Addition an die 1,2,3-Triazinstickstoffatome erklären. Hier findet die Addition allerdings an *N*-1 statt und führt nach dem nukleophilen Angriff des Indols (**46a**) an C-6 erneut zu einer Stickstoffeliminierung. Durch die unterschiedliche Position der Acetylierung kommen die verschiedenen Acetamide **91a** und **93a** zustande. Wenn man weiterhin davon ausgeht, daß auch **92** durch eine Acetylierung an *N*-3 und nachfolgender Abspaltung der Acetamidgruppe entstanden ist, dann findet offenbar keine Acetylierung an *N*-2 statt. Diese ist aber zur Bildung der gewünschten Produkte **90** notwendig und nur ein primärer Angriff an *N*-2 verhindert das Auftreten einer isolierten N=N-Doppelbindung und damit die Eliminierung von Stickstoff.

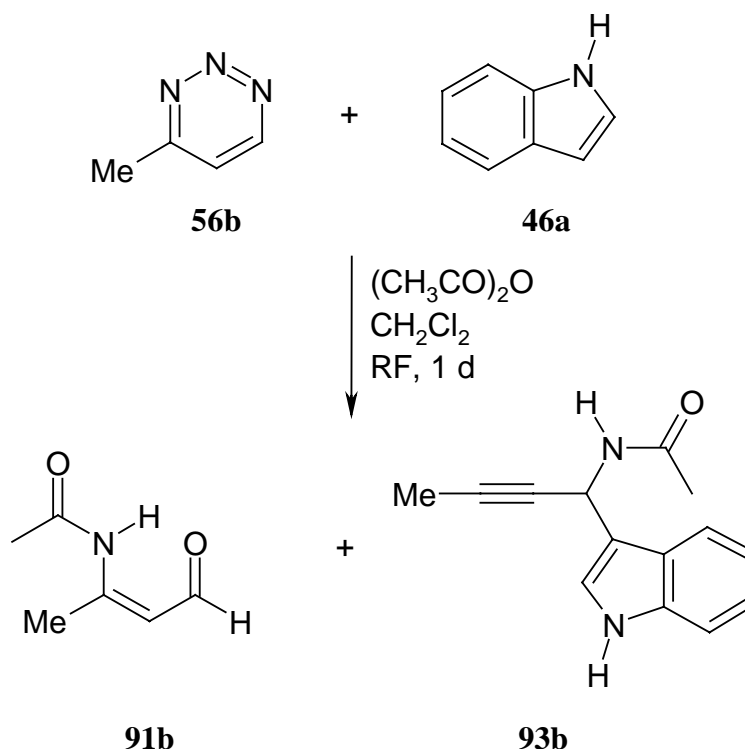


Schema 7: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung von *N*-[1-(1'*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamide (**93a**).

Bei einer Wiederholung des Versuchs mit einer auf 16 h verkürzten Reaktionszeit konnte neben den Edukten Indol (**46a**) und 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) nur das *N*-[1-(1'*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamide (**93a**) in 8 % Ausbeute isoliert werden. Die primäre elektrophile Addition scheint also bevorzugt an der sterisch weniger gehinderten Position *N*-1 stattzufinden und erst durch längere Reaktionszeiten wird obiges Produktgemisch erhalten.

3.3.2.2 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**) mit Indol (**46a**)

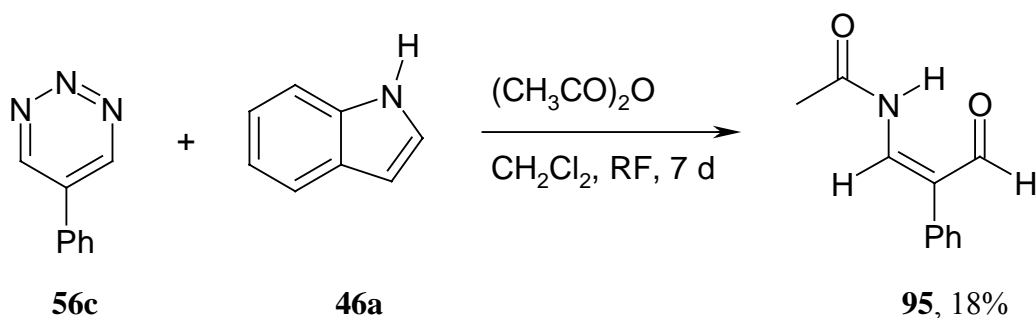
Eine analoge Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**) mit einer äquimolaren Menge Acetanhydrid und einem geringen molaren Überschuß an Indol (**46a**) führte in Dichlormethan unter Rückfluß bereits nach einem Tag zu ähnlichen Produkten wie bei der Reaktion des 4-Phenyl-1,2,3-triazins (**56a**).



Bereits nach 1 h bei Siedetemperatur ist das Acetylderivat **93b** dünnschichtchromatographisch nachweisbar. Auch hier scheint die primäre Addition an *N*-1 bevorzugt zu sein und auch hier werden keine Produkte beobachtet, denen eine Addition an *N*-2 vorangegangen wäre. Anhand der spektroskopischen Daten **91a** und **93a** konnte **91b**, **93b** leicht identifiziert werden.

3.3.2.3 Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**) mit Indol (**46a**)

Wird 5-Phenyl-1,2,3-triazin **56c** mit einer äquimolaren Menge an Essigsäureanhydrid und dem doppelten molaren Überschuß an Indol (**46a**) in Dichlormethan bei Siedetemperatur umgesetzt, so erhält man auch nach 7 d Reaktionszeit nur *N*-(2-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**95**) als Produkt.

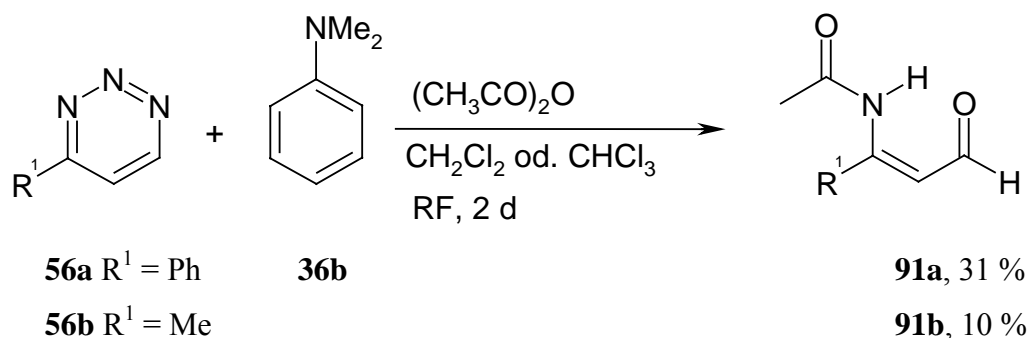


Auch bei Variation des molaren Überschußes an Indol (**46a**) wurde nie ein Indolsubstituiertes Produkt gefunden, obwohl auch hier die elektrophile Addition an *N*-1 statt findet. Durch den Phenylsubstituent in 5-Position ist der nukleophile Angriff an C-4/C-6 erschwert, so dass sterische Gründe für dieses Ergebnis verantwortlich sein können.

3.3.2.4 Umsetzungen mit *N,N*-Dimethylanilin (**36b**)

Da bei den Umsetzungen mit Indol (**46a**) festgestellt wurde, daß die elektrophile Addition primär an *N*-1 oder *N*-3 stattfindet und der sofort erfolgende nukleophile Angriff zur Ringöffnung führt, wurden Umsetzungen mit einem schwächeren Nukleophil durchgeführt. Mit der Verwendung von *N,N*-Dimethylanilin (**36b**) erschien es möglich, daß sich zumindest in einem kleinen Prozentsatz das *N*-2 acetylierte Produkt *in situ* bilden kann.

Die Umsetzungen wurden mit 4-Phenyl- und 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56a,b**) in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen bei Siedetemperatur durchgeführt.



3.5 Zusammenfassung der Aktivierung durch Acylierung

Alle Versuche, das 1,2,3-Triazinsystem **56** durch Acylierung für nukleophile Reaktionen zu aktivieren, schlugen fehl. Zwar fand in allen Umsetzungen der gewünschte und erwartete elektrophile Angriff an den Ringstickstoffatomen statt, es wurde jedoch in keinem Fall das gewünschte *N*-acetylierte 4,5-disubstituierte 1,2,3-Triazin **90** gefunden.

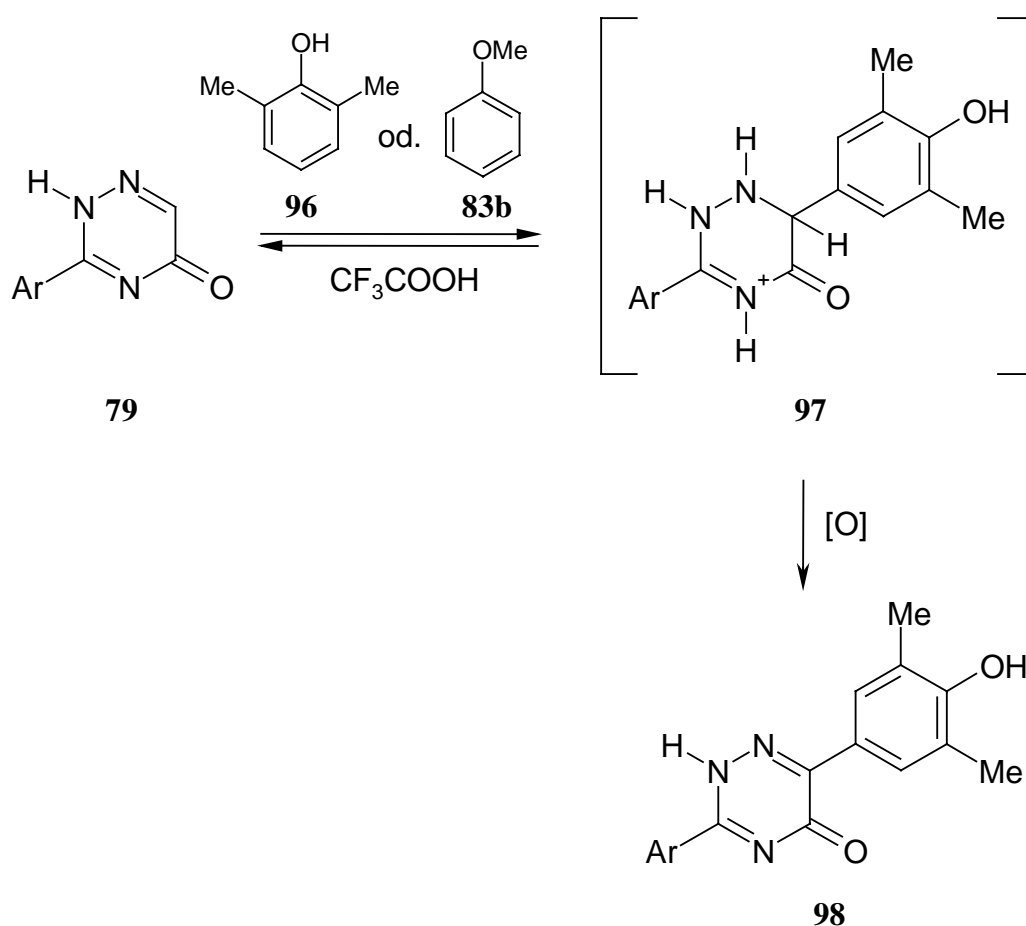
Begründet werden kann dies durch die Position des elektrophilen Angriffs. Es wird offenbar an *N*-1 und *N*-3 acetyliert und dadurch die freie 6-Position für einen nukleophilen Angriff aktiviert. Dieser führt in jedem Fall zu einer intermediären Bildung einer isolierten Stickstoffdoppelbindung im Ringsystem, die sehr leicht zu Eliminierungen im Sinne einer *Retro-Diels-Alder*-Reaktion neigen. So lassen sich alle gefundenen Produkte **91-93** und **95** erklären.

4 Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Protonierung

4.1 Allgemeines

Auf die Möglichkeiten die Protonierung zur Einleitung von S_N^H -Reaktionen einzusetzen, wurde bereits in der Einleitung verwiesen. Meist treten jedoch Probleme bei der Stabilität der protonierten Heterocyclen sowie durch die Übertragung des Protons auf das eingesetzte Nukleophil auf^[32].

Im Falle der 1,2,4-Triazine-*N*-oxide **79** gelang Chupakhin und Neunhoeffer jedoch die Einführung von sehr schwachen Nukleophilen durch eine Protonierung an *N*-1^[59].

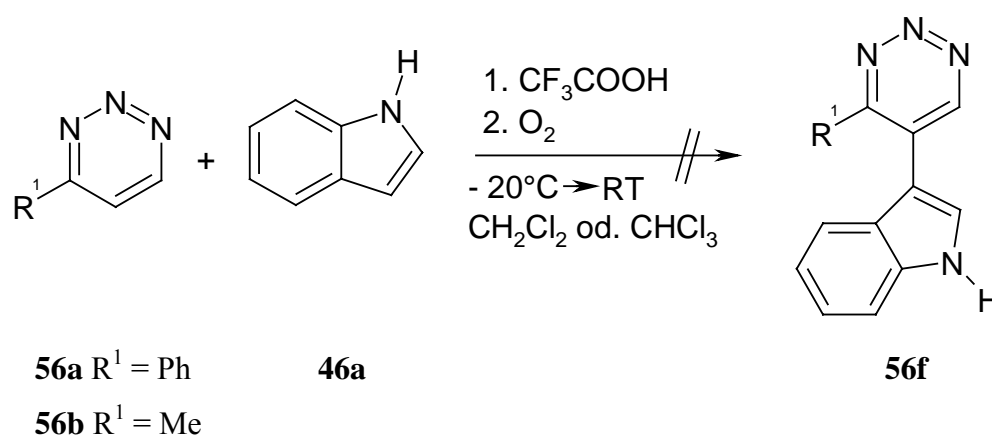


Auch Indole **46** ließen sich durch Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure nukleophil in obiges heterocyclisches System einführen^[60].

Da bei den in dieser Arbeit untersuchten 1,2,3-Triazinen **56** nach erfolgter Protonierung von einer geringeren Stabilität und einer erhöhten Reaktivität auszugehen ist, sollten zunächst Untersuchungen mit elektronenreichen Heterocyclen als Nukleophil durchgeführt werden. Obwohl hier die Möglichkeit eines Protonentransfers besteht, erschienen diese Umsetzungen aussichtsreicher als Umsetzungen mit den weniger nukleophilen Phenolderivaten.

4.2 Protonierung mit Trifluoressigsäure

In einigen Reaktionen wurde versucht, die 1,2,3-Triazine **56a,b** durch eine Protonierung mit Trifluoressigsäure für eine Reaktion mit Indol (**46a**) zu aktivieren. Dabei kam es immer bereits nach kurzer Zeit zu einer vollständigen Umsetzung des eingesetzten 1,2,3-Triazins **56a,b**. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch ließen sich in keinem Fall definierte Produkte isolieren, so daß weitere Versuche in diese Richtung bereits nach kurzer Zeit aufgegeben wurden.



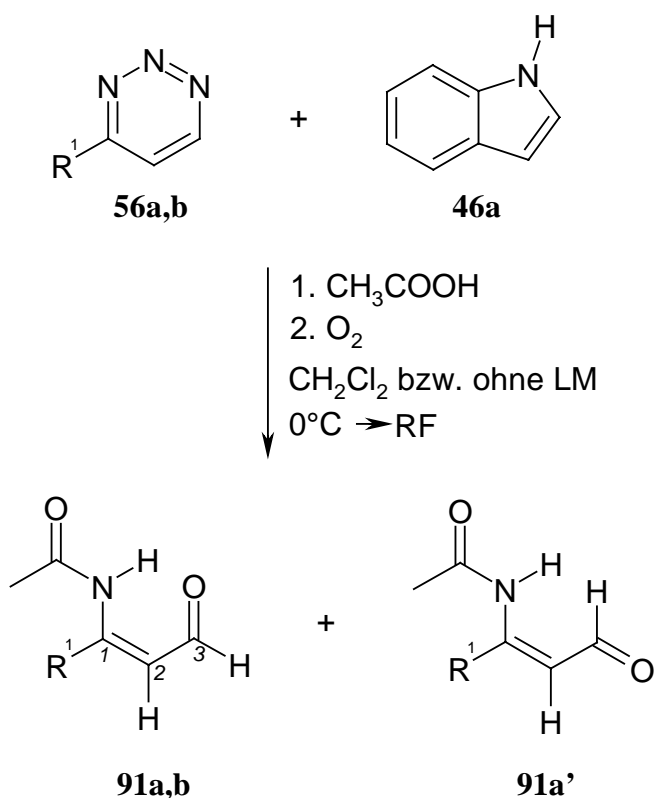
Auch 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**) reagiert unter identischen Bedingungen in gleicher Weise.

4.3 Protonierung mit Essigsäure

In Vorversuchen zeigte sich, daß 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) mit Essigsäure nur sehr langsam reagiert. 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**) reagiert bereits bei - 20°C bei Zugabe von katalytischen Mengen an Essigsäure vollständig zu nicht charakterisierbaren Verbindungen.

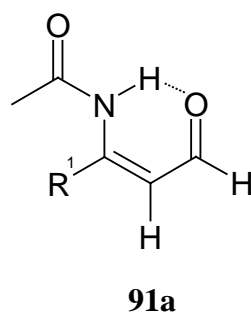
Da Indol (**46a**) unter gleichen Bedingungen auch nach 4 d keine Reaktion mit Essigsäure zeigte, bot es sich an, die Edukte vorzulegen und Essigsäure zuzutropfen.

Bei mehreren Umsetzungen von **56a,b** mit in Dichlormethan bzw. ohne Lösungsmittel in Essigsäure sowie mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen konnte lediglich *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91a**) in Ausbeuten bis zu 40 % isoliert werden. Das eingesetzte 1,2,3-Triazin **56a** setzte sich nicht vollständig um, sondern konnte in Ausbeuten bis zu 50% zurückgewonnen werden. Im Falle des 1,2,3-Triazins **56b** konnten neben dem Acetamid **91b** nur noch nicht definierbare Reaktionsprodukte isoliert werden.



Der entstehende Aldehyd **91a** ($R^1 = \text{Ph}$) liegt dabei in zwei Konformeren vor, die sich im ^1H -NMR Spektrum durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten der benachbarten Protonen erkennen lassen. So zeigt die vicinale Kopplung $^3J_{2,3}$ für **91a** eine Kopplungskonstante von nur 2.1 Hz, während im Konformer **91a'** $^3J_{2,3} = 8.3$ Hz gefunden wird. Diese Konstanten entsprechen den Erwartungen für Kopplungskonstanten mit zunehmenden Torsionswinkeln. Im Falle **91a'** ist der Torsionswinkel $\phi \sim 180^\circ$ und damit die erwartete Kopplungskonstante deutlich größer als in **91a**^[62].

Anhand zweier im Abstand von einem Tag aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren kann man weiterhin erkennen, daß sich das Gleichgewicht der beiden Konformere in Lösung in Richtung des stabileren **91a** neu einstellt. Unmittelbar nach Lösen des öligen Produktes **91a** in CDCl_3 liegt der Aldehyd **91a'** δ_{H} (3-H) = 9.24 im Verhältnis 2:1 zu dem Konformer **91a** δ_{H} (3-H) = 9.42 vor. Nach 24 h in Lösung kehrt sich dieses Verhältnis um und **91a** liegt im Verhältnis 2:1 vor. Dieses Gleichgewicht ändert sich nicht mehr. Aufgrund der möglichen Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Acetamidgruppe und der Carbonylgruppe ist **91a** vermutlich das stabilere Konformer.



91b ($R^1 = \text{Me}$) liegt ausschliesslich in der stabileren Konformation vor.

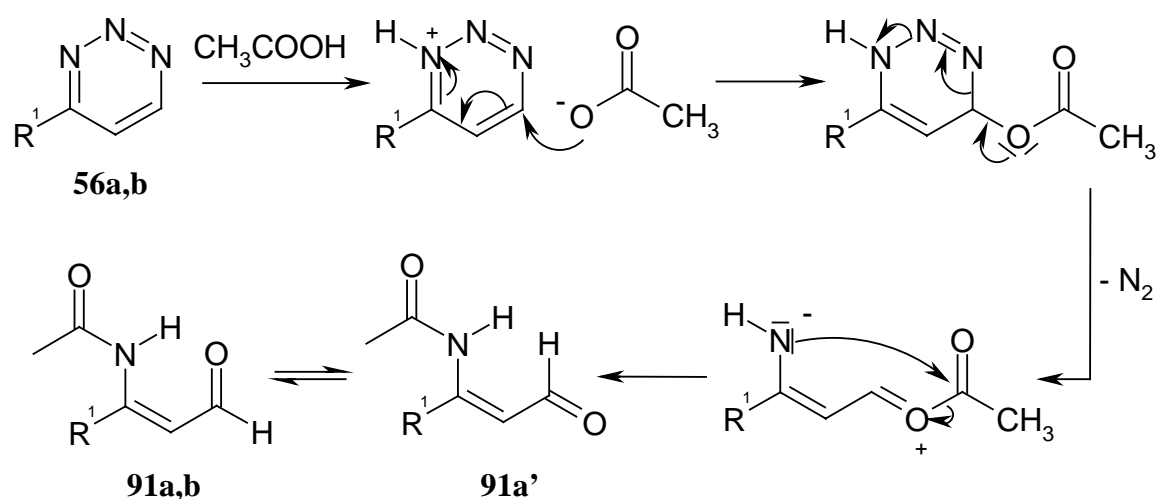
Im ^1H -NMR Spektrum sind neben den bereits beschriebenen Aldehydprotonen weitere charakteristische Kopplungen zu beobachten. Die ^1H -Signale von 2-H unterscheiden sich in den beiden Konformeren ebenfalls deutlich: **91a** zeigt δ_{H} (2-H) = 5.58 und **91a'** $\delta_{\text{H}} \sim 7.10$ (überlagert durch Phenylprotonen). Durch (H,H)-COSY, (H,H)-NOESY und (H,C)-long range NMR-Experimente konnten alle Signale zugeordnet werden. Weiterhin zeigen sich in korrelierten (C,H)-NMR-Experimenten die $^1J_{(\text{C,H})}$ -Kopplungskonstanten der Carbonylgruppe mit der für Aldehyde typischen Größe von

172 Hz sowie die ausschließlich bei Aldehyden beobachtete $^2J(\text{C,H})$ -Kopplung zwischen dem Aldehydkohlenstoff C-3 und dem Proton in α -Stellung von 25 Hz.

Im Massenspektrum der Verbindung **91a** tritt der gesuchte Peak von $m/z = 189$ u auf. Zusammen mit einer Elementaranalyse ergab dies die Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

Das IR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale für die Aldehyd C=O Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1718 \text{ cm}^{-1}$, die Amid C=O Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1646 \text{ cm}^{-1}$ und die etwas schwächere Amid N-H bending Schwingung $\tilde{\nu} = 1530 \text{ cm}^{-1}$.

Mechanistisch läßt sich die Bildung des Aldehyds **91** durch eine Aktivierung des 1,2,3-Triazinsystems **56** an N-3 und anschließendem Angriff des in Lösung vorliegenden Acetatanions als Nukleophil an der aktivierten und nicht substituierten Position C-6 erklären.



Schema 8: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung der Acetamide **91a,b**.

An dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus läßt sich auch erkennen, daß zunächst das ungünstigere Produkt **91a'** gebildet wird, welches sich dann erst innerhalb von 24h in Lösung zu dem stabilisierten Produkt **91a** umlagert.

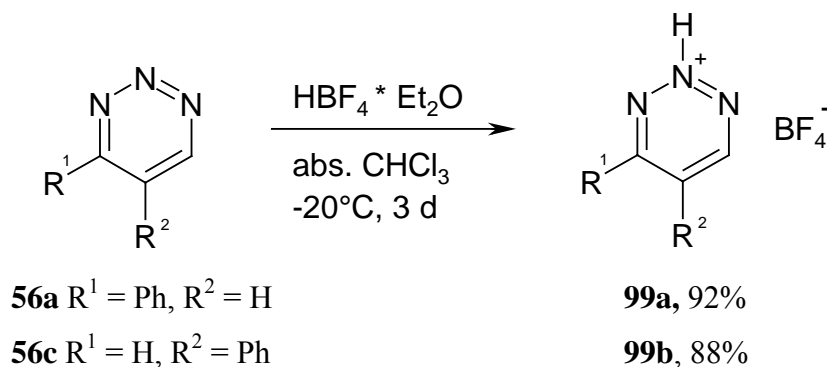
Auch durch die Verwendung von Essigsäure ließ sich also eine gewünschte Reaktion des Nukleophils an C-5 nicht erreichen. Das in Lösung vorliegende Acetatanion reagiert schneller als das vorgelegte schwache C-Nukleophil und fängt die protonierten 1,2,3-Triazine sofort durch einen Angriff an C-6 ab. Auch hier findet die Protonierung erwartungsgemäß zunächst an den Stickstoffatomen mit der höheren negativen Ladung statt^[19, 20].

4.4 Protonierung mit Tetrafluorborwasserstoffsäure

Um zu verhindern, daß nach einer erfolgten elektrophilen Addition an die Ringstickstoffatome des 1,2,3-Triazins **56** das in Lösung befindliche Anion als Nukleophil fungiert, wurde nach einer Säure gesucht, die ein nicht reaktives Anion bildet.

4.4.1 Darstellung von *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluorboraten **99**

Werden die phenylsubstituierten 1,2,3-Triazine **56a,c** unter Inertgas in absolutierten Lösungsmitteln mit etherischer Tetrafluorborwasserstoffsäure umgesetzt, so beobachtet man bereits bei Raumtemperatur die Bildung eines farblosen Feststoffes der sich problemlos abfiltrieren läßt. Durch Kühlung auf -20°C und mehrtägiger Aufbewahrung bei dieser Temperatur läßt sich die Ausbeute erheblich steigern.



Die erhaltenen Feststoffe haben mit 93°C (Zersetzung) für **99a** und mit 126°C für **99b** einen niedrigeren Schmelzpunkt als die eingesetzten 1,2,3-Triazine **56a** 98°C und **56c** 145°C. Beide Produkte sind stark hygroskopisch und zersetzten sich bei Luftkontakt innerhalb weniger Minuten, was korrekte Elementaranalysen verhinderte.

Im IR-Spektrum treten bei beiden Substanzen die Valenzschwingungsbanden $\tilde{\nu}$ (N-H) $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, die typischen breiten Valenzschwingungsbanden für Iminiumsalze $\tilde{\nu}$ (N⁺-H) $\sim 2580 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}$ (N⁺-H) $\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine starke Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, die typisch für Tetrafluoroborate ist^[63], auf.

Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man in d₃-Acetonitril ein breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 12.0$ welches sich mit D₂O austauschen läßt. Die Position der Protonierung konnte per

^1H -NMR Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden. Im (H,H)-NOESY Spektrum des *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triazins (**99b**) kann man eine schwache Kopplung zwischen den im Vergleich zum nicht protonierten 1,2,3-Triazin **56c** tieffeldverschobenen Protonen H-4 und H-6 und dem *N*-H Proton bei $\delta_{\text{H}} = 12.0$ erkennen. Es scheint also zumindest in Lösung eine Protonierung an *N*-1 oder *N*-3 vorzuliegen, die für diese Kopplung verantwortlich ist. Auch bei Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimenten (0°C bis - 30°C) konnte kein Verschwinden dieser Kopplung beobachtet werden, auch hier liegt zumindest noch ein Teil als *N*-1/*N*-3 protoniertes Isomer vor.

Die Aufnahme von ^{15}N -Spektren zur Identifizierung der Protonierungsposition scheiterte an der schlechten Löslichkeit der erhaltenen Salze **99**. Auch Versuche, Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen zu erhalten, schlugen fehl.

Der sogenannte α -Effekt, bekannt aus der Chemie der Kohlenhydrate, bezeichnet die Stabilisierung eines Moleküls durch den Wegfall von elektronischen Abstoßungskräften die durch freie Elektronenpaare hervorgerufen werden^[64].

Im Falle der 1,2,3-Triazine **56** ist das mittlere Stickstoffatom *N*-2 von zwei freien Elektronenpaaren umgeben. Findet eine Substitution an *N*-2 statt, dann wird die elektronische Abstoßung der freien Elektronenpaare aufgehoben, während sie bei Substitutionen an *N*-1 und *N*-3 vorhanden bleibt. Die *N*-2 protonierten 1,2,3-Triazine **99** sollten demnach stabiler sein.

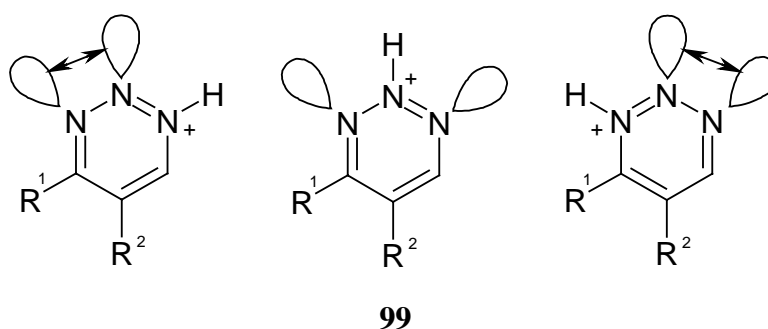


Abb. 4: Darstellung der möglichen Isomeren von protonierten 1,2,3-Triazinen **99** mit Kennzeichnung der elektronischen Abstossung der freien Elektronenpaare.

Bei einem Proton als Substituent dürfte der beschriebene Effekt und auch die Energiebarriere zwischen einer Protonenverschiebung nach *N*-1 oder *N*-3 nur sehr gering sein, so daß in Lösung vermutlich alle drei Isomere vorliegen und so die (H,H)-NOESY Ergebnisse erklären.

Um diese theoretischen Überlegungen zu unterstützen, wurden im Rahmen einer Staatsexamensarbeit^[20] die Energien der drei möglichen Isomeren der protonierten 1,2,3-Triazine **99** mit dem Gaussian 94 Programmpaket auf dem Niveau B3Lyp/6-311G*//HF/6-31G* + 0.89ZPE (HF/6-31G*) berechnet^[65, 66].

	99a	99b
<i>N</i> -1 protoniert	3.4 KJmol ⁻¹	36.5 KJmol ⁻¹
<i>N</i> -2 protoniert	0 KJmol ⁻¹	0 KJmol ⁻¹
<i>N</i> -3 protoniert	14.7 KJmol ⁻¹	-

Tab. 1: Vergleich der berechneten relativen Energien der protonierten 1,2,3-Triazine **99**. Die Energie für das *N*-2 protonierte 1,2,3-Triazin **99** wurde als 0 KJmol⁻¹ definiert.

Die Berechnungen zeigen, daß das *N*-2 protonierte 1,2,3-Triazin **99** energetisch stabiler ist als die anderen Isomeren. Allerdings sind die Energiedifferenzen für **99a** so klein, daß ein Protonenshift in Lösung sehr leicht stattfinden kann. Weiterhin kann in Lösung auch eine Deprotonierung von *N*-2 (Abgabe des Protons ans Lösungsmittel) und Neuprotonierung an *N*-1/*N*-3 stattfinden, so daß nicht von einer fixierten Position an einem der drei Stickstoffatome ausgegangen werden kann. Dies deckt sich auch mit den Erwartungen, die aufgrund der spektroskopischen Daten erhalten worden sind.

Die dargestellten Tetrafluoroborate **99a,b** sind auch unter Inertgas bei - 20°C nur wenige Tage stabil und müssen für Umsetzungen jeweils frisch synthetisiert werden.

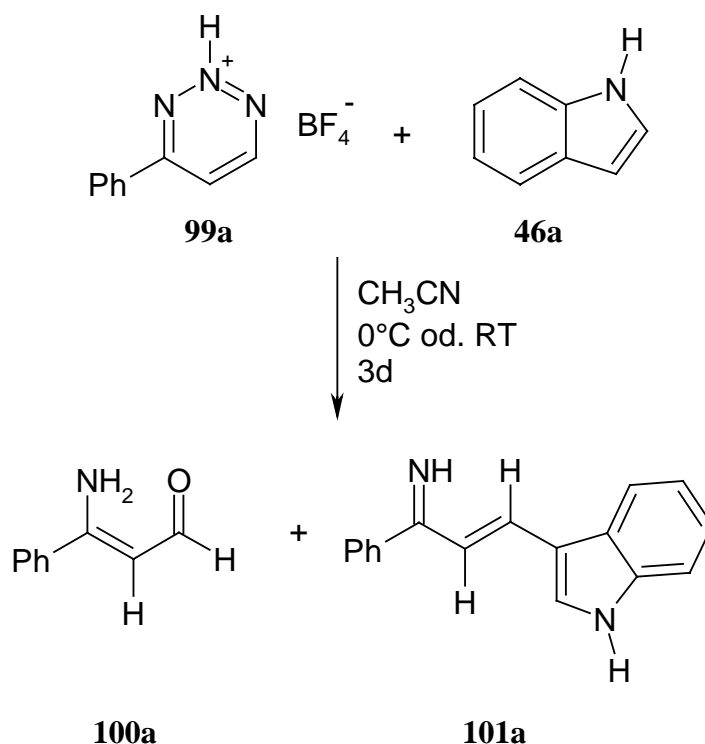
Bei allen Umsetzungen der methylosubstituierten 1,2,3-Triazine **56b,d** mit Tetrafluorborwasserstoffsäure konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden. Dünnschichtchromatographisch läßt sich eine Umsetzung des Eduktes feststellen, eine Isolierung und damit eine spektroskopische Aufklärung der entstandenen Produkte gelang nicht.

Der 1,2,3-Triazincarbonsäure-ethylester **56e** reagiert auch bei - 20°C sofort bei Zugabe geringer Mengen an Tetrafluorborwasserstoffsäure zu einem komplexen Produktgemisch ab und ist daher für weitere Umsetzungen nicht berücksichtigt worden.

4.4.2 Umsetzungen der *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate **99** mit Nukleophilen

4.4.2.1 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**) mit Indol (**46a**)

In mehreren Umsetzungen wurde das dargestellte 1,2,3-Triaziniumsalz **99a** mit Indol (**46a**) in unterschiedlichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur umgesetzt. Als beste Strategie erwies sich, daß Nukleophil vorzulegen und das gelöste 1,2,3-Triaziniumsalz **99** langsam zuzugeben. Wird das Salz **99** vorgelegt, so kommt es sofort nach Nukleophilzugabe zu einer spontanen Reaktion unter Gasentwicklung.



Sowohl bei Reaktionen unter Kühlung, als auch bei Raumtemperatur konnten lediglich die Produkte **100a** und **101a** gefunden werden.

3-Amino-3-phenyl-propenal (**100a**) ist ein typisches Hydrolyseprodukt von 1,2,3-Triazinen **56** unter Zugabe wässriger Säuren und Basen und wurde schon in früheren Veröffentlichungen beschrieben^[25]. Da bei diesen Umsetzungen nicht unter Inertgas gearbeitet wurde, um eine Weiteroxidation zum gewünschten zweifach substituierten

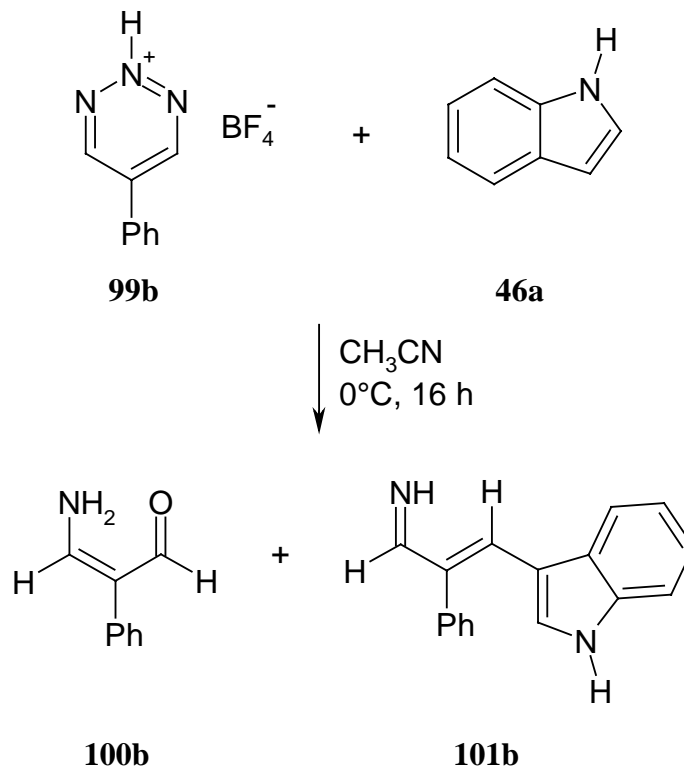
1,2,3-Triazin **56f** zu ermöglichen, läßt sich dieses Produkt durch geringe Mengen an Wasser plausibel machen.

3-(1*H*-Indol-3'-yl)-1-phenyl-allylimin (**101a**) entsteht durch eine Aktivierung der C-6 Position und folgendem nukleophilen Angriff. In der Reaktionsmischung muß also zumindest ein Teil des 1,2,3-Triaziniumtetrafluoroborats **99a** als 3-Hydro-1,2,3-triaziniumsalz **99a** vorliegen.

Auch bei Reaktionstemperaturen von - 40°C unter Inertgas konnte eine Reaktion zu obigen Produkten nicht verhindert werden.

4.4.2.2 Umsetzung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit Indol (**46a**)

Bei analogen Umsetzungen mit dem 5-phenylsubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalz **99b** wurden ebenfalls ausschließlich Analoga zu den oben beschriebenen Produkten gefunden.



Auch die Geschwindigkeit, mit der das 1,2,3-Triaziniumsalz **99b** bei Raumtemperatur auf Nukleophilzugabe reagiert, ist identisch. Die Position der Protonierung der

isolierten Salze **99** ist demnach keinesfalls an *N*-2 fixiert, da sich ansonsten Reaktivitätsunterschiede zeigen müssten. **99b** würde die blockierte Position C-5 aktivieren und dürfte keine Reaktion mit Nukleophilen zeigen.

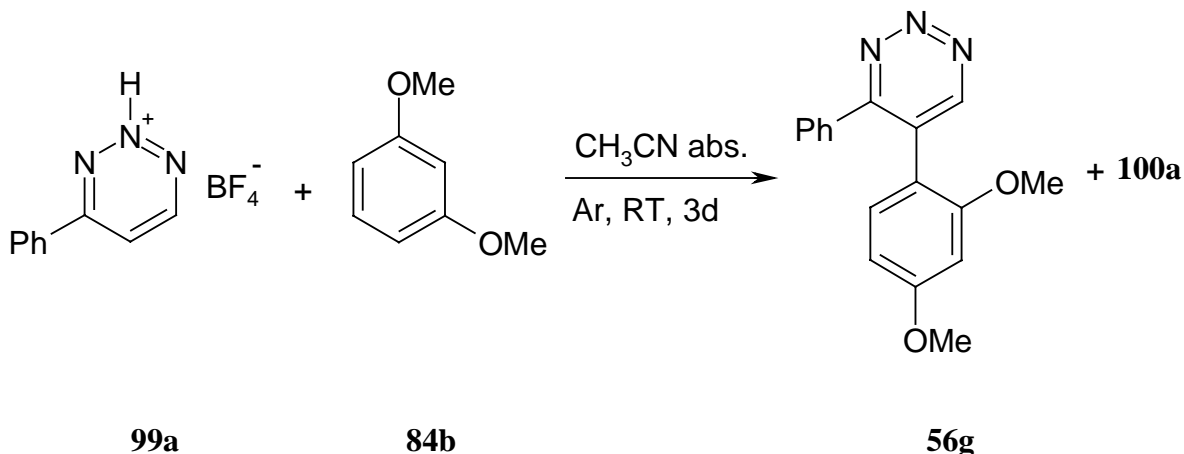
4.4.2.3 Umsetzungen der postulierten methylsubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalze **99c,d**

Auch wenn bei der Protonierung der 4(5)-Methyl-1,2,3-triazine **56b,d** mit Tetrafluorborwasserstoffsäure keine kristallinen Produkte isoliert werden konnten, so zeigte sich dünnschichtchromatographisch eine Umsetzung zu einem Produkt.

Die so erhaltenen Mischungen wurden auf 0°C gekühlt und mit Indol (**46a**) versetzt. Dabei kam es unmittelbar zu einer heftigen Reaktion unter Gasentwicklung und zur vollständigen Umsetzung der angenommenen *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumsalze **99c,d**. Aus dem Produktgemisch konnten in keinem Fall definierte Substanzen isoliert werden.

4.4.2.4 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**) mit Dimethylresorcin (**84b**) und Dimethylanilin (**36b**)

Um dem protonierten 1,2,3-Triaziniumsystem **99a** Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen protonierten Isomeren zu geben, und da von uns vermutet wurde, daß Indol (**46a**) zu schnell mit der sterisch unproblematischen C-6 Position abreagiert, wurde **99a** mit den sehr schwachen Nukleophilen Dimethylresorcin (**84b**) und Dimethylanilin (**36b**) unter Inertgasbedingungen umgesetzt.



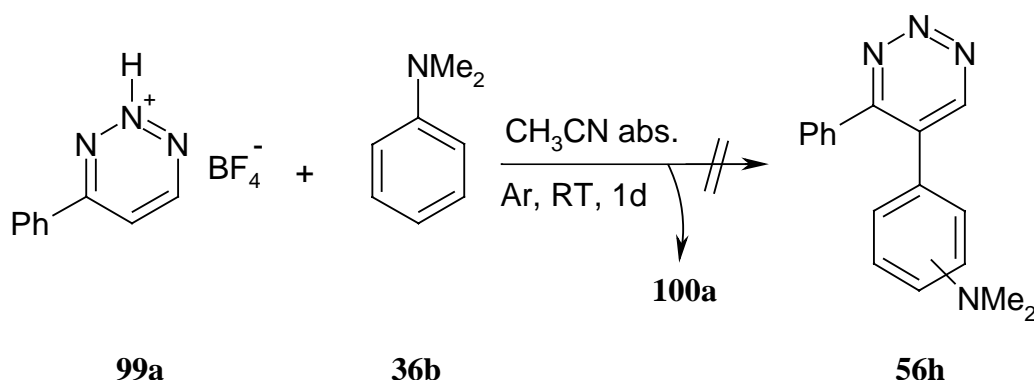
Neben anderen Produkten wurde das gewünschte zweifach substituierte 1,2,3-Triazin **56g** in 5 % Ausbeute erhalten.

Im Massenspektrum tritt der erwartete Molekülpeak bei $m/z = 293$ auf. Die Zusammensetzung wurde durch eine hochaufgelöste Masse bestätigt.

Die Position der Substitution des Dimethoxyphenylrestes ließ sich durch (H,H)-NOESY-NMR Untersuchungen aufklären. So ist eine Kopplung des Protons bei $\delta_H = 6.33$ zu zwei Methoxygruppen zu beobachten. $\delta_H = 6.50$ koppelt zu einer Methoxygruppe in Nachbarschaft sowie zu dem Phenylsubstituenten des 1,2,3-Triazins **56g**. Beim verbleibenden Dimethoxyphenylproton $\delta_H = 7.06$ ist nur eine Kopplung zum Phenylrest des 1,2,3-Triazins **56g** und nicht zu einer Methoxygruppe zu beobachten. Die Oxidation des erwarteten Dihydro-1,2,3-triazins zum gefunden 1,2,3-Triazin **56g** wurde vermutlich durch die säulenchromatographische Aufarbeitung ermöglicht. Dies erklärt auch den erneut gefundenen Aldehyd **100a**.

Ein Produkt, welches durch einen nukleophilen Angriff an C-6 entstanden wäre, wurde nicht beobachtet.

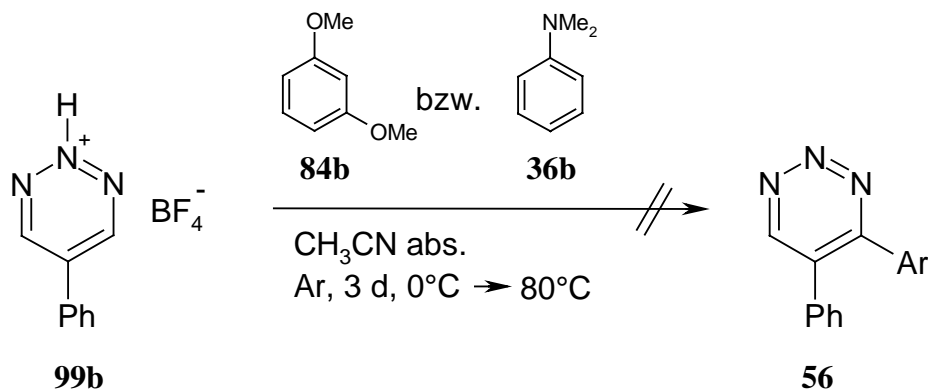
Umsetzungen mit *N,N*-Dimethylanilin (**36b**) verliefen nicht erfolgreich. Lediglich das bereits bekannte Hydrolyseprodukt **100a** konnte isoliert werden.



4.4.2.5 Umsetzung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit Dimethylresorcin (**84b**) und Dimethylanilin (**36b**)

Alle Versuche, *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit Dimethylresorcin (**84b**) oder Dimethylanilin (**36b**) zu **56g** Analoga umzusetzen, schlugen fehl. Das 1,2,3-Triaziniumsalz **99b** erwies sich als wesentlich unreaktiver und

konnte auch durch Umsetzungen bei 80°C nicht zur Reaktion mit den vorgelegten Nukleophilen gebracht werden. Durch die Temperaturerhöhung wurden nur undefinierbare Reaktionsprodukte erhalten.



4.5 Zusammenfassung der Aktivierung durch Protonierung

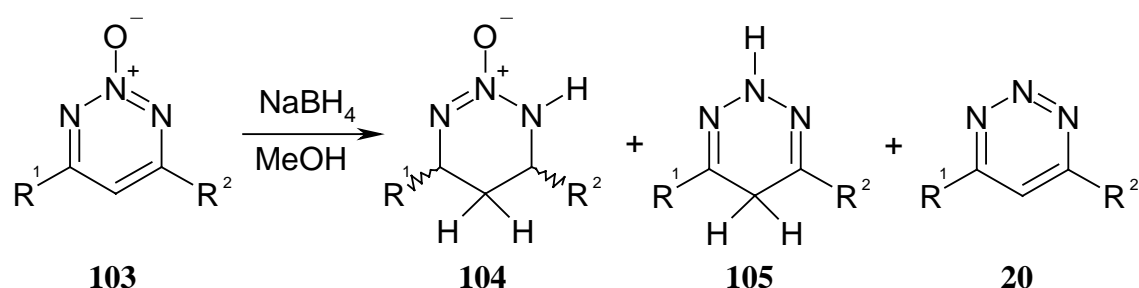
Es hat sich gezeigt, daß das 1,2,3-Triazinringsystem **56** vornehmlich an den Ringstickstoffatomen *N*-1 und *N*-3 protoniert wird. Dadurch wird erneut die nicht substituierte Position C-6 für einen nukleophilen Angriff aktiviert, der auch in allen Fällen beobachtet wird.

Durch die Verwendung von Tetrafluorborwasserstoffsäure gelang die Synthese zweier kristalliner 1,2,3-Triaziniumsalze **99**. Auch diese zeigen in Lösung ein Reaktionsverhalten, das eine Protonierung ausschließlich an *N*-2 unrealistisch erscheinen läßt. Lediglich mit dem sehr schwachen Nukleophil Dimethylresorcin (**84b**) konnte ein gewünschtes 4,5-disubstituiertes 1,2,3-Triazin **56g** in sehr geringer Ausbeute erhalten werden.

5 Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triazin-*N*-oxiden **102**

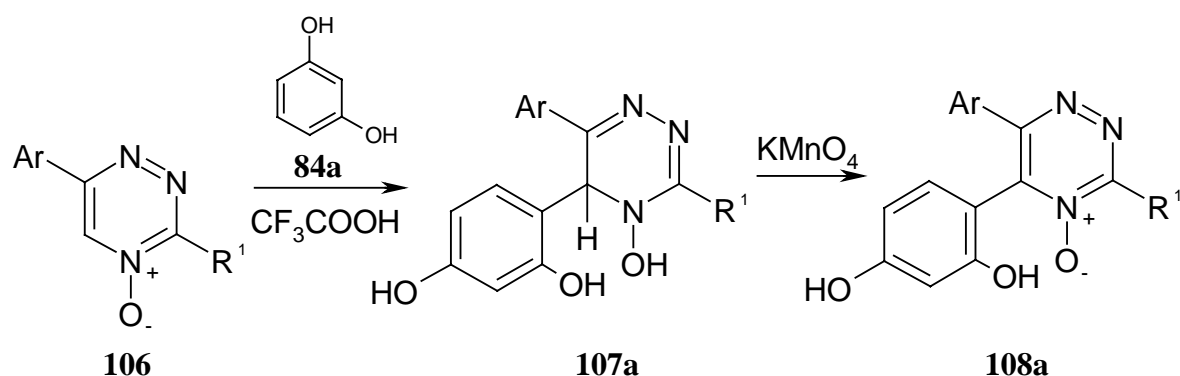
5.1 Allgemeines

Obwohl die Darstellung von monocyclischen 1,2,3-Triazin-*N*-oxiden **102** bereits seit 1980 bekannt ist^[13], wurde die Reaktivität bislang kaum untersucht. Lediglich eine Veröffentlichung von Ohsawa behandelt die Reduktion mit Natriumborhydrid^[67].



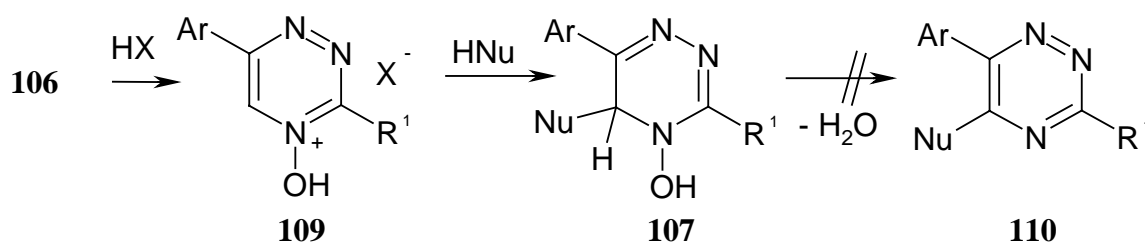
Dabei wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, *N*-Oxide **103** wieder zu den 1,2,3-Triazinen **20** zu reduzieren, welche zur Komplettierung einer S_N^H-Reaktion genutzt werden könnte.

Chupakhin und Neunhoeffler stellten bei Untersuchungen der Reaktivität von 1,2,4-Triazin-4-oxiden **106** fest, daß sich diese nur unter Säureaktivierung mit Nukleophilen im Sinne eine S_N^H-Reaktion umsetzen lassen^[68].



Dabei konnten sowohl die Dihydrozwischenprodukte **107a** isoliert, als auch eine Oxidation zum substituierten *N*-Oxid **108a** realisiert werden.

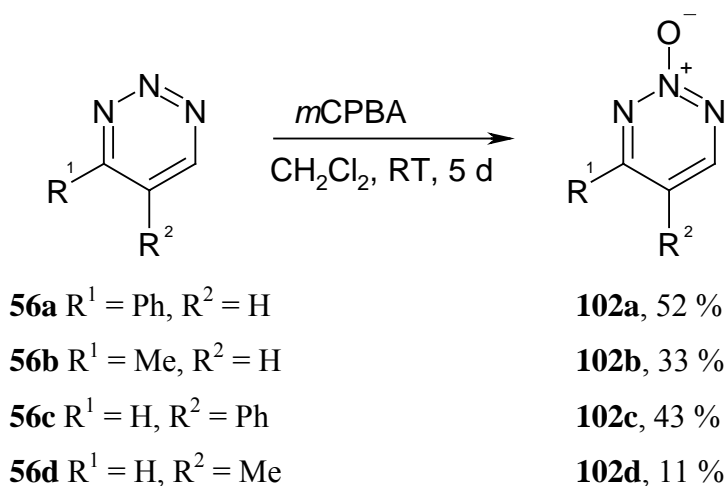
Die prinzipielle zweite Möglichkeit der Dehydratisierung unter Ausbildung eines substituierten 1,2,4-Triazins **110** wurde nicht beobachtet.



Durch die Verwendung von Natriumborhydrid könnte eine Reduktion zum Dihydro-1,2,3-triazin oder zum disubstituierten 1,2,3-Triazin möglich sein.

5.2 Darstellung von 1,2,3-Triazin-*N*-oxiden **102**

Die in dieser Arbeit verwendeten 1,2,3-Triazin-*N*-oxide **102** wurden durch Oxidation der 1,2,3-Triazine **56a-d** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) nach der literaturbekannten Methode^[11, 13, 69, 70] dargestellt.



Sowohl 4-Phenyl- als auch 5-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102a,c**) sind bislang noch nicht in der Literatur beschrieben worden und wurden vollständig charakterisiert.

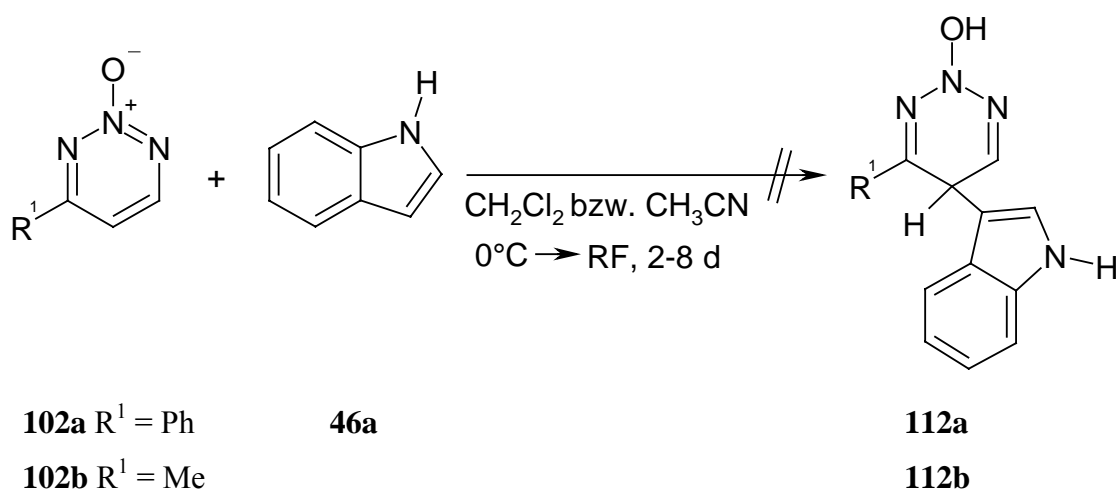
In keinem Fall wurden die in der Literatur beschriebenen^[11, 69] 1-Oxide **111** gefunden. Säulenchromatographisch ließ sich in allen Fällen nur ein *N*-Oxid isolieren, welches im

Massenspektrum keinen $[M^+-N_2]$ Peak aufwies. Da dies bislang der einzige Nachweis für 1-Oxide **111** gewesen ist, können wir die Bildung von 1-Oxiden **111** bei diesen Darstellungen ausschließen.

1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) läßt sich unter gleichen Bedingungen nicht zum entsprechenden *N*-Oxid oxidieren. Vermutlich ist das System durch den zusätzlichen desaktivierenden Substituenten zu elektronenarm.

5.3 Umsetzungen mit Indol (46a)

Um zu überprüfen, ob die 1,2,3-Triazin-2-oxide **102** bereits ohne Säurezugabe ausreichend für einen nukleophilen Angriff aktiviert sind, wurden 4-Phenyl- und 4-Methyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102a,b**) mit Indol (**46a**) umgesetzt.



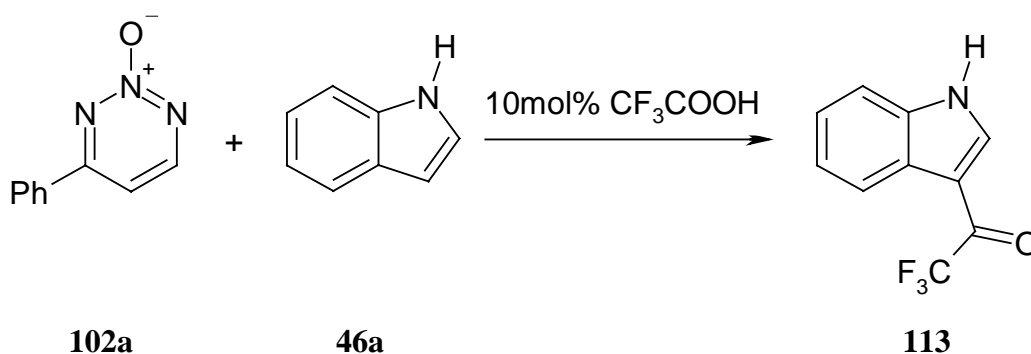
Dabei konnte aber auch nach 8 d Reaktion in siedendem Acetonitril keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Das eingesetzte *N*-Oxid **102** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden.

Auch 1,2,3-Triazin-*N*-oxide **102** sind ohne weitere Aktivierung nicht reaktiv genug, um mit schwachen C-Nukleophilen umgesetzt werden zu können.

5.4 Umsetzungen mit Indol (46a) unter Säurekatalyse

4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102a**) und Indol (**46a**) wurden mit einer geringen Menge Essig- bzw. Trifluoressigsäure (maximal 10 mol%) bei Raumtemperatur umgesetzt. Obwohl sich sofort nach Zugabe der Säure eine dunkelrote Verfärbung der Reaktionsmischung zeigte, ließ sich dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung feststellen. Erst nach mehreren Tagen Reaktionszeit bei Siedetemperatur wurde die Bildung von neuen Produkten beobachtet. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung gewann das *N*-Oxid **102** in 70 % sowie Indol (**46a**) in 40 % Ausbeute zurück und lieferte zwei weitere Umsetzungsprodukte, von denen eines als 3-Trifluoroacetylindol (**113**)^[71] identifiziert werden konnte.

Mit Essigsäure zeigt sich auch nach 8 d bei Siedetemperatur dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung.

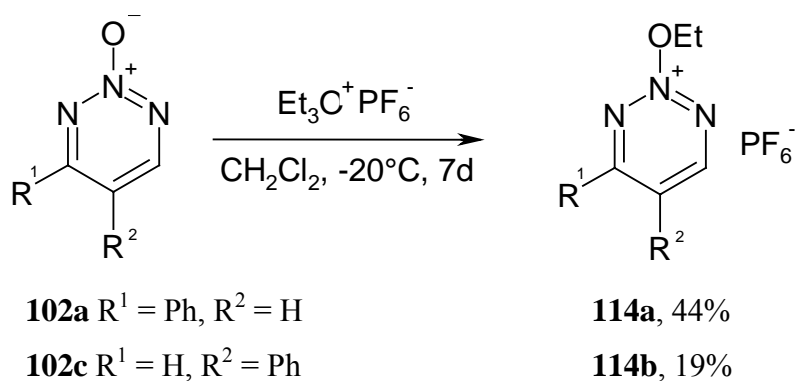


Das zweite isolierte Produkt zeigt im Massenspektrum einen [M⁺]-Peak von $m/z = 445$ u und im ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektrum das Vorhandensein von Indolprotonen sowie eine Trifluoracetylgruppe an. Leider konnte die Struktur der unbekannten Verbindung trotz intensiver Bemühungen nicht aufgeklärt werden. Eine Röntgenstrukturanalyse der bei 218-220°C schmelzenden farblosen Kristalle konnte nicht erhalten werden, da die Züchtung eines Einkristalls nicht gelang.

Da auch eine Trifluoressigsäure-initiierte Umsetzung nicht zu den gewünschten Produkten **112** führte und das *N*-Oxid **102a** in hohen Ausbeuten zurück gewonnen werden konnte, wurde auf weitere säurekatalysierte Reaktionen verzichtet. Der Vergleich mit den Ergebnissen bei Reaktionen von 1,2,3-Triazinen **56** mit Säuren legt den Rückschluß nahe, daß die *N*-Oxidanaloga **102** wesentlich stabiler und mit Säuren wohl nicht zu aktivieren sind.

5.5 Darstellung von 2-Ethoxy-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphaten **114**

Als weitere Alternative zur Aktivierung der 1,2,3-Triazin-*N*-oxide **102** bot sich eine Alkylierung an. Durch die Verwendung von Triethyloxoniumhexafluorophosphat gelang die Darstellung der bislang nicht in der Literatur beschriebenen 2-Ethoxy-1,2,3-triaziniumsalze **114**.



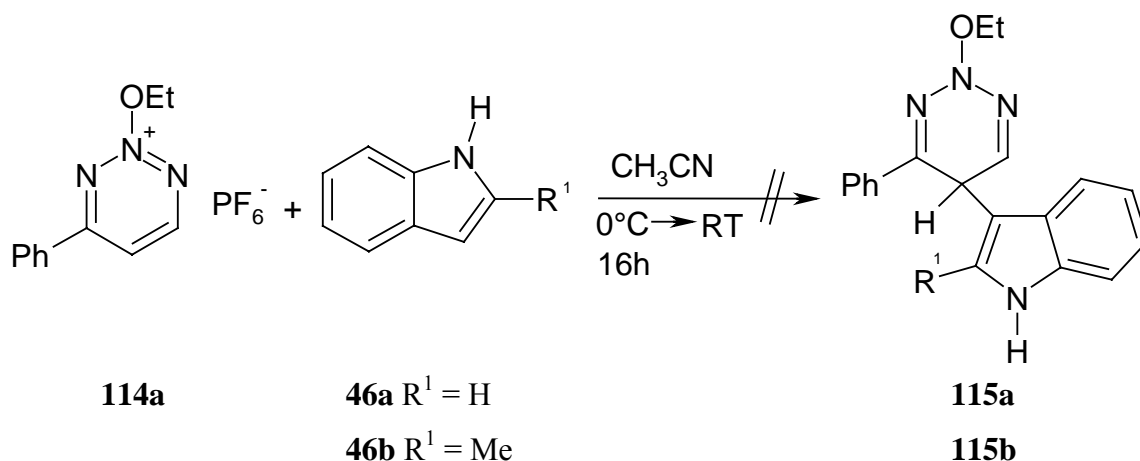
In den IR-Spektren der als farblose Kristalle anfallenden Produkte **114a,b** zeigen sich die charakteristischen Absorptionen bei $\tilde{\nu} (\text{N}^+-\text{O}) = 1566 \text{ cm}^{-1}$ sowie die breite Bande $\tilde{\nu} (\text{P}-\text{F})$ bei 837 cm^{-1} [72]. Im Massenspektrum (FD) tritt der gesuchte Kationenpeak $[\text{K}^+]$ $m/z = 202\text{u}$ sowie der für geladene Moleküle typischen Konglomerat $[\text{M}+\text{K}^+]$ -Peak bei $m/z = 549\text{u}$ auf. Im ^1H -NMR Spektrum ist neben den im Vergleich zum unsubstituierten 1,2,3-Triazin **56** tieffeldverschobenen 1,2,3-Triazinprotonen der erwartete Ethylsubstituent bei $\delta_{\text{H}} = 5.08$ und $\delta_{\text{H}} = 1.60$ zu sehen.

(H,H)-NOESY Untersuchungen zeigten, daß sich die Ethoxygruppe an *N*-2 befinden muß. Es sind keine Kopplungen zwischen dem Phenylrest im Falle des Salze **114a** oder der 1,2,3-Triazinprotonen zu der Ethylgruppe zu sehen. Eine Ethoxygruppe in *N*-1 oder *N*-3 Position müsste zumindest eine dieser Kopplungen zeigen.

Die 4(5)-Methyl-1,2,3-triazin-2-oxide **102b,d** ließen sich unter diesen Bedingungen nicht mit Triethyloxoniumhexafluorophosphat zu kristallinen Produkten umsetzen. Dünnschichtchromatographisch konnte erneut eine Umsetzung beobachtet werden, analog zu der Umsetzung der 4(5)-Methyl-1,2,3-triazine (**56b,d**) mit Tetrafluorborwasserstoffsäure wurde jedoch keine Bildung eines Feststoffs beobachtet.

5.6 Umsetzung von 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**114a**) mit Indolen (**46**)

In mehreren Reaktionen wurde untersucht, ob sich das dargestellte 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triaziniumsalz **114a** mit Indolen (**46**) zu entsprechend disubstituierten Dihydro-2-ethoxy-1,2,3-triazinen **115** umsetzen lässt.



Leider wurde auch unter milden Bedingungen in Acetonitril keine Umsetzung zu den gewünschten Produkten **115** beobachtet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnten nur noch nicht identifizierbare Folgeprodukte des 2-Ethoxy-1,2,3-triaziniumsalzes **114a** isoliert werden. Andere Lösungsmittel schieden wegen der schlechten Löslichkeit des dargestellten Salzes **114a** aus.

Vermutlich ist das Salz **114a** gegenüber den, durch den nukleophilen Angriff und die automatisch erfolgende Rearomatisierung des Indolsubstituenten, *in situ* entstehenden Protonen nicht stabil.

Aufgrund der schwierigen Darstellbarkeit der in maximalen Gesamtausbeuten kleiner 25 % erhältlichen 2-Ethoxy-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate **114** und der geringen Erfolgsaussichten wurde auf weitere Umsetzungen in dieser Richtung verzichtet.

5.7 Zusammenfassung Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triazin-*N*-oxiden **102**

Die synthetisierten 1,2,3-Triazin-*N*-oxide **102** erwiesen sich als zu wenig reaktiv für nukleophile Angriffe. Dies deckt sich mit den bisher bei Pyridin-*N*-oxiden **53** erhaltenen Ergebnissen^[40]. Auch 1,2,3-Triazin-*N*-oxide **102** sind im Vergleich zu den unsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56** weniger reaktiv.

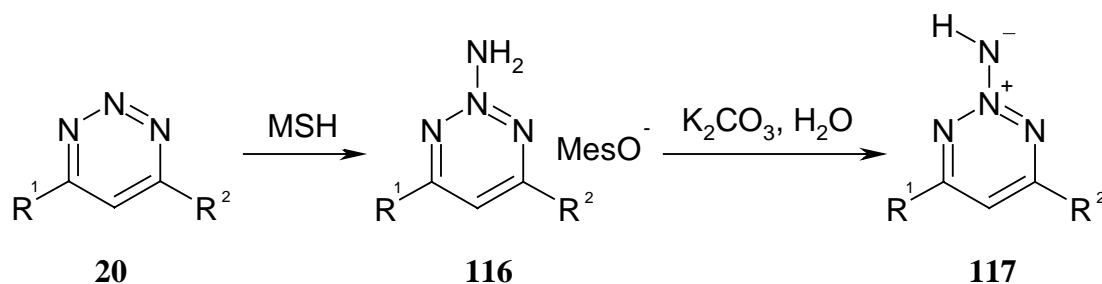
Eine Aktivierung der *N*-Oxide **102** durch Säuren schlug fehl. Auch hier erwiesen sich die dargestellten *N*-Oxide **102** als außerordentlich stabil und konnten nach mehrtägigen Reaktionen unter drastischen Bedingungen in hohen Ausbeuten zurückgewonnen werden.

Durch die Ethylierung gelang die Darstellung von bisher unbekannten 2-Ethoxy-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphaten **114**, welche sich jedoch nicht mit Indol (**46a**) zu den gewünschten Dihydroaddukten **115** umsetzen ließen.

6 Aktivierung der 1,2,3-Triazine **56** durch Aminierung

6.1 Allgemeines

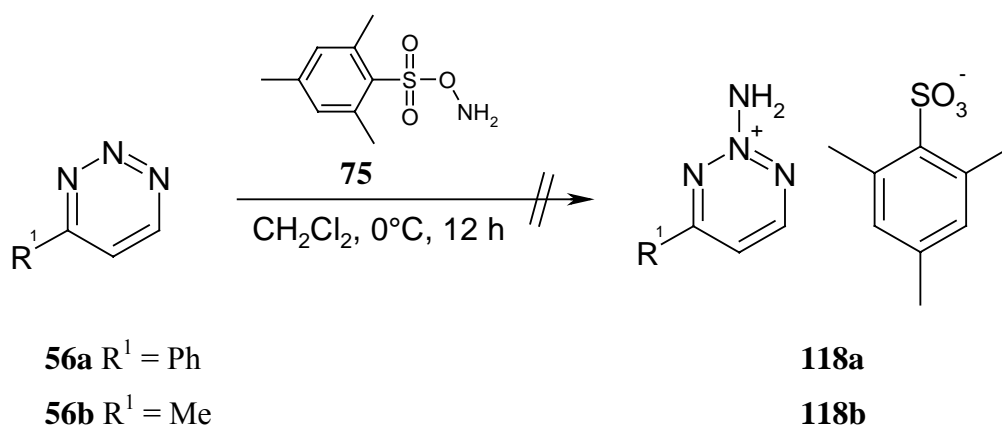
Neben den in der Einleitung beschriebenen Methoden zur Aktivierung von Heterocyclen, bietet sich auch noch die Aktivierung durch Aminierung an einem der Ringstickstoffatome des 1,2,3-Triazins **56** an. Von Ohsawa werden erfolgreiche Synthesen von 2-Amino-1,2,3-triaziniumsalzen **116** durch Umsetzung von **20** mit (*O*-Mesitylensulfonyl)-hydroxylamin (**75**, MSH)^[55, 56] und deren Deprotonierung zu 1,2,3-Triazin-2-iminen **117** beschrieben^[70, 73, 74].



Obwohl monosubstituierte 1,2,3-Triazine **56** nach erfolgter Aminierung mit dem in Lösung vorhanden schwachen Nukleophil reagieren können und auch die Deprotonierung nicht im wässrigem Medium erfolgen kann, sollten Versuche unternommen werden, entsprechende 2-Amino-1,2,3-triazine **118** darzustellen und mit Nukleophilen umzusetzen.

6.2 Umsetzungen mit (*O*-Mesitylensulfonyl)-hydroxylamin (**75**)

Zunächst sollte, analog zu den Arbeiten von Ohsawa^[73], versucht werden, das Sulfonsäuresalz des 2-Amino-1,2,3-triazins **118** zu isolieren. Dazu wurden Umsetzungen mit jeweils frisch dargestelltem (*O*-Mesitylensulfonyl)-hydroxylamin^[55, 56] (**75**) durchgeführt.



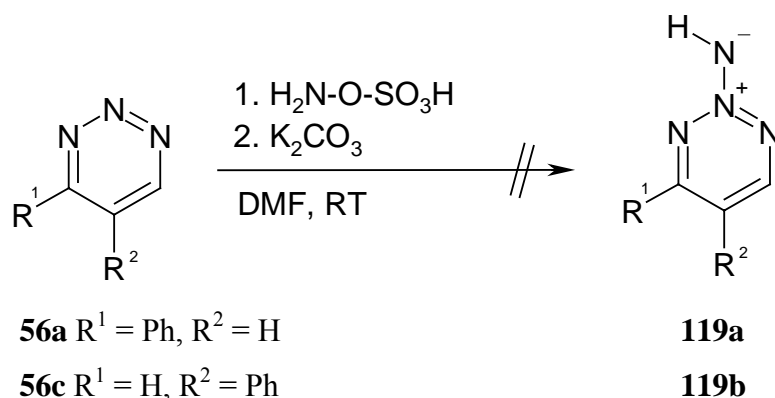
Bei beiden Umsetzungen konnte nach 12 h Reaktionszeit bei 0°C dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten beobachtet werden. Durch Zugabe von Diethylether wurde, wie von Ohsawa^[73] beschrieben, ein rötlicher (bei der Umsetzung von **56a**) bzw. grün-brauner (bei der Umsetzung von **56b**) Feststoff erhalten. Diesem Feststoff konnte durch spektroskopische Analysen aber keine definierte Struktur zugeordnet werden.

In den IR-Spektren sind zwar bei $\tilde{\nu} = 3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ intensive, auf $\nu(\text{N-H})$ Schwingungen hindeutende Banden zu sehen, die FD-Massenspektren zeigen allerdings nicht die erwarteten $[\text{M}+\text{K}^+]$ -Peaks und auch in den EI-Spektren ist der Molekülpeak nicht zu beobachten. Die NMR-Spektren (d_6 -DMSO) der erhaltenen Feststoffe zeigen nicht die erwarteten 1,2,3-Triazin-signale, so dass nicht von einer erfolgreichen Aminierung gesprochen werden kann. Ohsawa^[73] identifizierte die Verbindungen **116** durch deren Schmelzpunkte und leider nicht veröffentlichte ^1H -NMR Untersuchungen.

Eine untersuchte Deprotonierung der erhaltenen Feststoffe durch Kaliumcarbonat in Dimethylformamid führte zu nicht identifizierbaren Produkten.

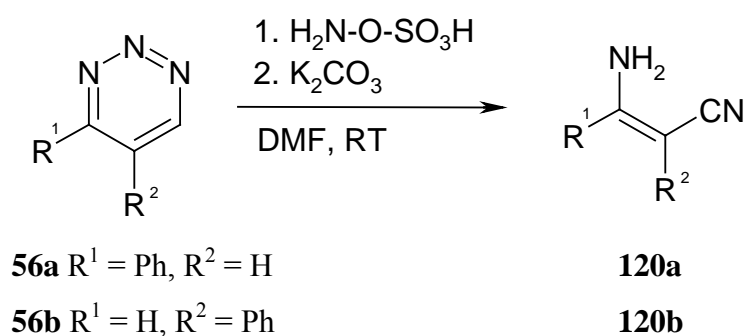
6.3 Umsetzungen mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

Da die nach Ohsawa^[73] durchgeführten Umsetzungen mit MSH (**75**) nicht erfolgreich waren, sollte untersucht werden, ob eine Aminierung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure gelingt. Das entstehende Salz der Schwefelsäure sollte nicht abgefangen werden, sondern direkt mit Kaliumcarbonat zu den entsprechenden 1,2,3-Triazin-2-iminen **119** deprotoniert werden.

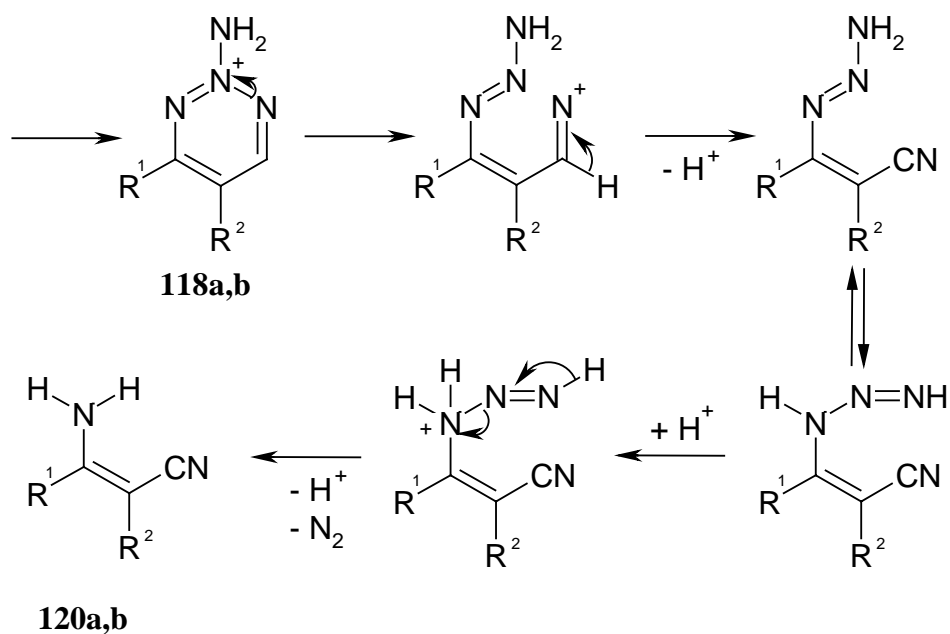


In einigen Umsetzungen war bereits nach der Zugabe der Säure eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Trotzdem konnte nach 1 h dünnschichtchromatographisch nur noch ein Startfleck, der auch auf die Bildung von Salzen hinweisen kann, beobachtet werden, so dass mit Kaliumcarbonat neutralisiert wurde. Nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnte dünnschichtchromatographisch in allen Fällen die Bildung von neuen Verbindungen festgestellt werden, die durch Säulenchromatographie an Silicagel gereinigt wurden.

Die so erhaltenen Produkte erwiesen sich jedoch nicht als die erwarteten 1,2,3-Triazin-2-imine **119**, sondern konnten als 3-Amino-3(2)-phenyl-acrylnitrile **120** identifiziert werden.



Die Bildung der Acrylnitrile **120** lässt sich durch eine zunächst erfolgte Aminierung an *N*-2 und spätere Protonierung erklären (Schema 9).



Schema 9: Formulierter Mechanismus für die Bildung der Acrylnitrile **120a,b**.

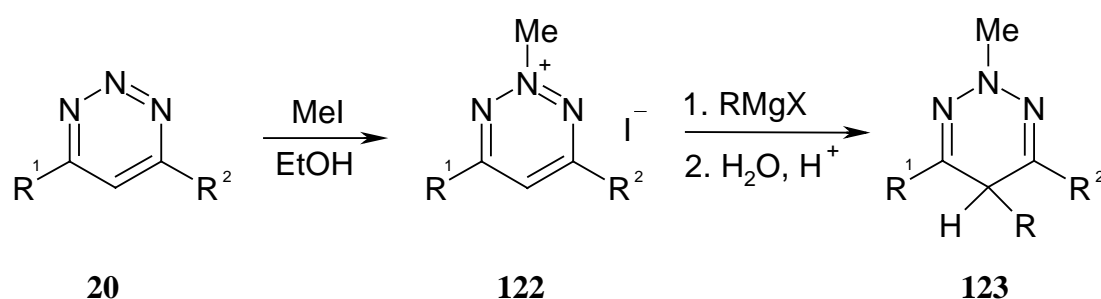
Durch die in Lösung entstehende Säure kann dieser Mechanismus noch beschleunigt werden, der prinzipielle Ablauf ist aber auch ohne Säure möglich. Ohsawa^[73] hatte bei seinen Verbindungen **116** an der C-6 Position einen Substituenten und verhinderte dadurch die Protonabspaltung zum Nitril. Bei hier verwendeten monosubstituierten 1,2,3-Triazinen **56** ist diese Position aber immer unsubstituiert und führt daher nicht zu den gewünschten Amino-1,2,3-triazinen **118**.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf weitere Versuche zur Aminierung verzichtet.

7 Synthese und Reaktionen von alkylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen 121

7.1 Allgemeines

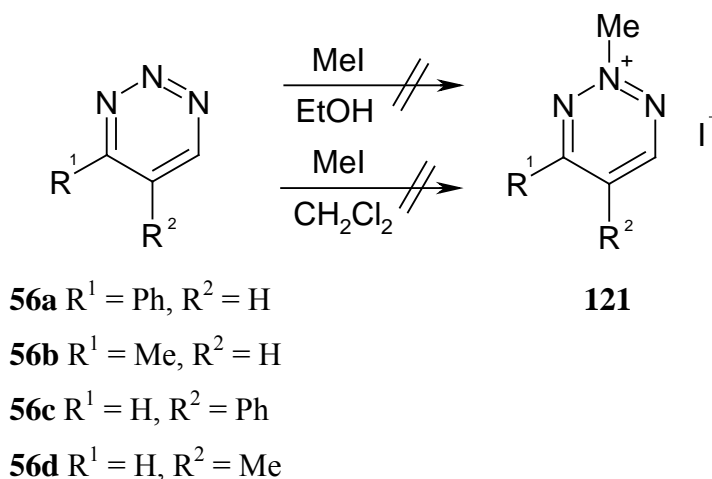
Alkylierte disubstituierte 1,2,3-Triazine **122** wurden von Ohsawa durch Methylierung von **20** mit Methyljodid in Ethanol erhalten^[75] und mit Grignard Reagenzien zu dreifach substituierten Dihydro-1,2,3-triazinen **123** umgesetzt^[27].



Es stellte sich die Frage, ob sich diese Alkylierungsmethode auch auf monosubstituierte 1,2,3-Triazine **56** übertragen ließe und weiterhin, ob Reaktionen der 1,2,3-Triaziniumsalze auch mit schwachen C-Nukleophilen möglich sind.

7.2 Umsetzung der 1,2,3-Triazinen 56 mit Methyljodid

Bei, zu den von Ohsawa^[75] durchgeführten analogen Umsetzungen, von monosubstituierten 1,2,3-Triazinen **56** mit Methyljodid konnten leider keine definierten Produkte erhalten werden. Die beschriebene Kristallisation der Salze setzte nicht ein und aus dem komplexen Produktgemisch konnte auch das Edukt nicht zurückgewonnen werden.



Auch durch Ersatz des für monosubstituierte 1,2,3-Triazine **56** ungeeigneten Lösungsmittels Ethanol durch Dichlormethan konnte keine gezielte Umsetzung beobachtet werden.

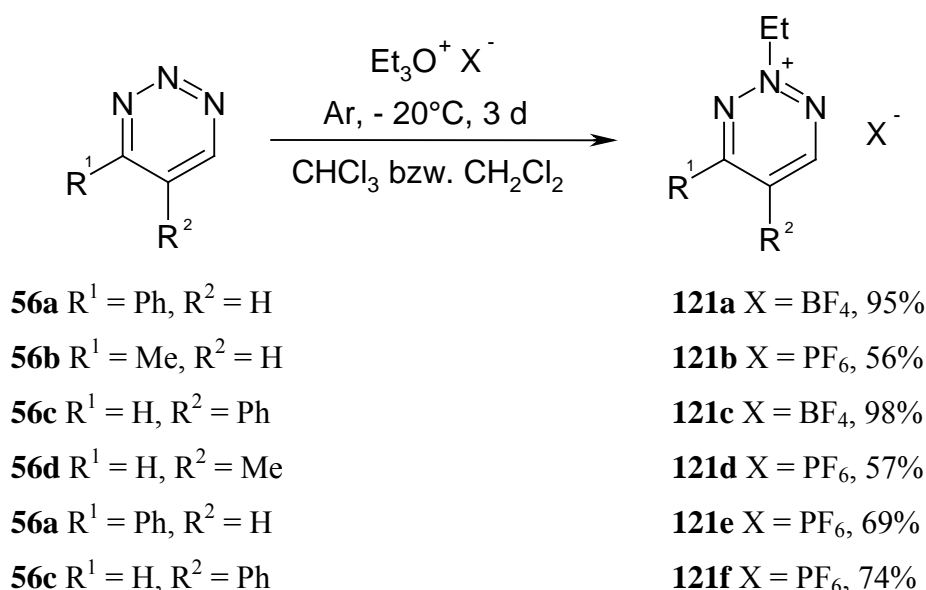
Die freie C-6 Position stellt auch hier das Problem dar. Durch die Reaktion mit Methyljodid kommt es zumindest teilweise zu einer Alkylierung an den Stickstoffatomen mit der höheren Partialladung *N*-1/*N*-3. Dies aktiviert die freie C-6 Position, die nukleophil angegriffen werden kann. Die durch Iodidsubstitution bzw. Solvolyse erhaltenen Zwischenprodukte sind nicht stabil und reagieren unter Stickstoffeliminierung.

Auch *N*-2 methylierte 1,2,3-Triaziniumsalze **121** reagieren unter den gegebenen Bedingungen mit den in Lösung vorliegenden Nukleophilen. Entsprechende Substanzen konnten aus dem komplexen Produktgemisch jedoch nicht isoliert werden.

7.3 Darstellung von 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121**

Auch bei der Alkylierung von monosubstituierten 1,2,3-Triazinen **56** ist es also wichtig, mit Reagenzien zu arbeiten, die nicht reaktive Anionen in Lösung bilden und weiterhin Lösungsmittel zu vermeiden, die eine Solvolyse des alkylierten 1,2,3-Triazins **121** bewirken könnten.

Durch die Verwendung des *Meerwein-Salzes*^[76] gelang die Darstellung von 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121** in guten bis sehr guten Ausbeuten.



Das 1,2,3-Triazin **56** wurde dazu im Falle von Triethyloxoniumtetrafluoroborat in Chloroform bzw. bei Verwendung von Triethyloxoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan gelöst und mit dem entsprechenden *Meerwein-Salz* versetzt. Während die phenylsubstituierten 1,2,3-Triazine **56a,c** schon bei Raumtemperatur eine rasch einsetzende Bildung eines kristallinen, farblosen Feststoffs zeigten, mußten die methylysubstituierten 1,2,3-Triazine **56b,d** mehrere Tage bei -20°C aufbewahrt werden. Anschließend ließen sich die gebildeten Feststoffe problemlos abtrennen und vollständig charakterisieren.

Der 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) ließ sich nicht in gleicher Weise zu dem gewünschten Salz umsetzen. Aus dem, durch sofortige Umsetzung gebildeten, komplexen Produktgemisch konnten keine charakterisierbaren Produkte isoliert werden. Die Variation der verwendeten *Meerwein-Salze* ergab sich durch das Kristallisationsvermögen der dargestellten Produkte **121**. Die methylysubstituierten 1,2,3-Triazine **56b,d** kristallisieren in nur sehr geringen Ausbeuten als Tetrafluoroborat, während von den phenylsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56a,c** generell die kostengünstiger zugänglichen Tetrafluoroborate **121a,c** für die folgenden Reaktionen eingesetzt wurden. Diese Synthesemethode erlaubte die einfache und schnelle Darstellung der ethylierten 1,2,3-Triaziniumsälze **121a-f** in Mengen von 500 mg. Unter

Schutzgasatmosphäre sind diese bei 0°C mehrere Tage stabil, sollten jedoch für Umsetzungen jeweils frisch dargestellt werden.

7.4 Strukturaufklärung der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121**

Um die Position der Ethylierung am 1,2,3-Triazin zweifelsfrei aufzuklären, wurden verschiedene Untersuchungen vorgenommen, die anhand der 4-Phenyl- und 5-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalze **121a,c** besprochen werden sollen.

Bislang war die 2-Position der Alkylierung auch bei disubstituierten 1,2,3-Triazinen von Ohsawa lediglich postuliert wurden und stützte sich vor allem auf das Fehlen eines $[M^+-N_2]$ Peaks im Massenspektrum^[75].

In den FD-Massenspektren der von uns dargestellten Verbindungen zeigt sich neben dem Kationpeak $[K^+]$ $m/z = 186u$ auch der erwartete $[M+K^+]$ Peak bei $m/z = 459u$. Auch in EI-Massenspektren zeigt sich kein $[M^+-N_2]$ Peak, welches jedoch nicht als eindeutiger Nachweis gewertet werden kann.

Die IR-Spektren der Salze **121a-f** zeigen die charakteristischen Banden für die Tetrafluoroboratgruppe als breite Bande im Bereich $1000-1100\text{ cm}^{-1}$, sowie die charakteristischen Banden der Hexafluorophosphatgruppe als intensive Bande bei 837 cm^{-1} [63, 72].

Auch ^1H -NMR-Korrelationsspektren konnten die Struktur und die Position der Ethylierung nicht zweifelsfrei aufklären. In den (H,H)-NOESY Spektren sind keine Kopplungen der Ethylgruppe zu dem benachbarten Phenylrest **121a** oder den 1,2,3-Triazinprotonen **121a,c** zu beobachten.

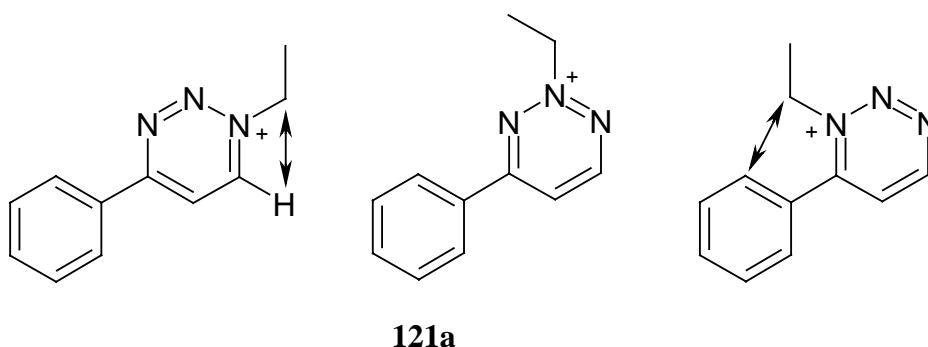


Abb. 5: Darstellung der erwarteten (H,H)-NOESY Kopplungen der drei isomeren ethylierten 1,2,3-Triazininiumsalze **121a**.

Zumindest die Kopplung zu dem Phenylsubstituent bei **121a** müsste sichtbar sein, so daß die Vermutung einer ausschließlich an *N*-2 statt findenden Alkylierung richtig zu sein scheint.

^{15}N -NMR Spektren lieferten den endgültigen Nachweis der Ethylierungsposition. Durch zweidimensional korrelierte (H,N)-HMBC-NMR Spektren der Verbindungen **121a,c** und dem Vergleich mit den unsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56a,c** wurde die Position der Ethylgruppe an *N*-2 bewiesen.

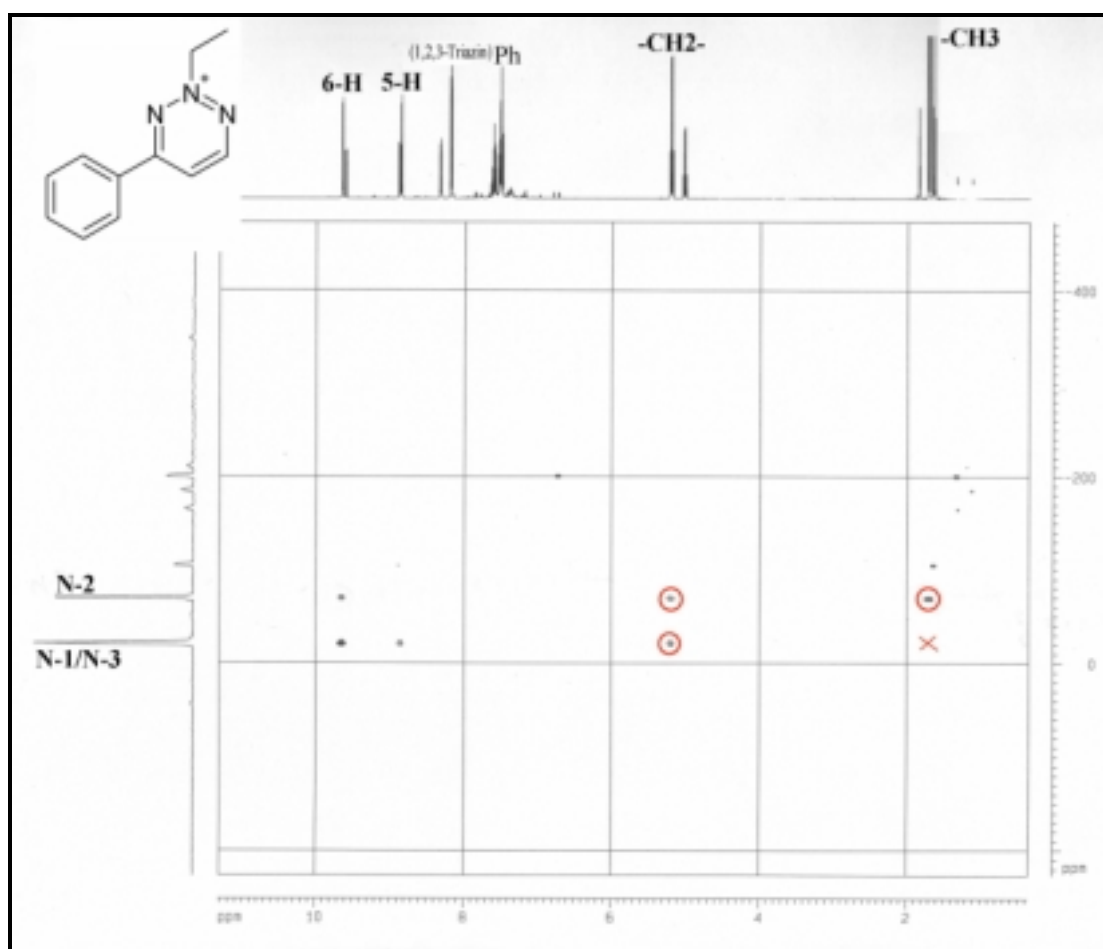


Abb. 6: Zweidimensionales (N,H)-HMBC-NMR Spektrum von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) in d_6 -Aceton. Gekennzeichnet sind die Kopplungen der Ringstickstoffatome zu der Ethylgruppe (o) sowie die fehlende Kopplung *N*-1/*N*-3 zu -CH₃ (x).

Abbildung 6 zeigt das korrelierte Spektrum des 1,2,3-Triaziniumsalzes **121a**, welches in d_6 -Aceton mit ca. 40 % unsubstituiertem 1,2,3-Triazin **56a** verunreinigt ist, da Verbindung **121a** in d_6 -Aceton nicht über längere Zeit stabil ist.

Zu sehen sind die long-range Kopplungen zwischen dem Stickstoff- und Wasserstoffatomen über 2 und 3 Bindungen. Die unterschiedlichen Stickstoffatome selbst, kann man wie folgt identifizieren: *N*-1 und *N*-3 koppeln zu 5-H und 6-H und unterscheiden sich damit klar von Stickstoffatom *N*-2, welches über 3 Bindungen nur zum Wasserstoffatom 6-H koppeln kann.

Die Ethylierungsposition erklärt sich aus den 3J -Kopplungen der Ringstickstoffe zu der Ethylgruppe: Nur der *N*-2 Stickstoff koppelt sowohl zur 2J (N,-CH₂-) als auch zur 3J (N,-CH₃)-Gruppe. *N*-1 und *N*-3 können über 3 Bindungen lediglich zur -CH₂-Gruppe koppeln. Da im (H,N)-HMBC-NMR nur 2J und 3J -Kopplungen zu sehen sind, kann man so eine Ethylierung an *N*-1 und *N*-3 ausschließen.

Im Vergleich zum unsubstituierten 1,2,3-Triazin **56a,c** zeigen sich für alle Stickstoffatome des 1,2,3-Triaziniumsalses **121a,c** Hochfeldverschiebungen im Bereich von ca. 80-100. Dieser Effekt wurde bereits bei alkylierten Pyridinen beobachtet^[77].

δ_N	56a	121a	56c	121c
<i>N</i> -1/ <i>N</i> -3	83.14	- 21.46	71.48	- 17.49
<i>N</i> -2	8.32	- 69.93	10.62	- 81.46

Tab. 2: ^{15}N -NMR-chemische Verschiebungen der Stickstoffatome in den unsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56a,c** und ethylierten Salzen **121a,c** (interner Standard CH₃NO₂).

Die Stickstoffatome der unsubstituierten 1,2,3-Triazine **56a,c** sind aber im Vergleich zu Pyridin (**32**) ($\delta_N \sim -63.2$) und auch Pyridazin (**38**) ($\delta_N \sim 20.2$) deutlich entschirmt^[78]. Dies wird auf die Abstossung der freien Elektronenpaare und der damit einhergehenden Senkung der $n-\pi^*$ Übergangsenergien zurückgeführt^[79]. Durch die Alkylierung wird diese Abstoßung auf- und die Energien wieder angehoben.

Im Rahmen einer Staatsexamensarbeit^[20] wurden zusätzlich noch die relativen Energien der verschiedenen möglichen Isomeren der dargestellten 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalses **121a-d** mit dem Programmpaket Gaussian 94 auf dem Niveau B3Lyp/6-311G^{*}//HF/6-31G^{*} + 0.89ZPE (HF/6-31G^{*}) berechnet^[65, 66].

	121a	121b	121c	121d
<i>N</i> -1 ethyliert	12.7 KJmol ⁻¹	38.2 KJmol ⁻¹	24.4 KJmol ⁻¹	33.0 KJmol ⁻¹
<i>N</i> -2 ethyliert	0 KJmol ⁻¹	0 KJmol ⁻¹	0 KJmol ⁻¹	0 KJmol ⁻¹
<i>N</i> -3 ethyliert	42.2 KJmol ⁻¹	-	31.5 KJmol ⁻¹	-

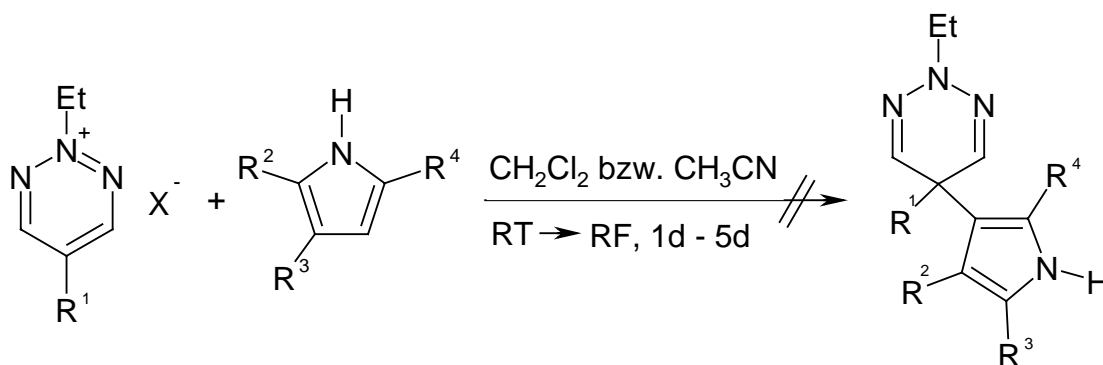
Tab. 3: Vergleich der berechneten relativen Energien der ethylierten 1,2,3-Triazine **121**. Die Energie für das *N*-2 ethylierte 1,2,3-Triazin **121** wurde als 0 KJmol⁻¹ definiert.

Daß ausschließlich 2-ethylsubstituierte 1,2,3-Triazine **121** gefunden wurden, wird aus den berechneten Ergebnissen nicht zufriedenstellend deutlich. Besonders im Fall des 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborats **121a** ist der berechnete Energieunterschied zwischen *N*-1 und *N*-2 ethyliertem Isomer klein und erklärt die experimentellen Befunde nicht ausreichend. Entweder ist die Bildung des Salzes **121a** demnach nicht thermodynamisch kontrolliert oder die Berechnungen in der Gasphase bei 0 K ohne Lösungsmittel erweisen sich als zu sehr vereinfacht um die Realität wiedergeben zu können. Die generelle Tendenz der Rechnungen unterstützt jedoch die experimentellen Ergebnisse: In allen Fällen ist das tatsächlich gefundene 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalz **121** das energetisch günstigste Isomer.

7.5 Umsetzungen der dargestellten 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** mit schwachen C-Nukleophilen

7.5.1 Umsetzungen der 5-substituierten 1,2,3-Triaziniumsalze **121c,d** mit Nukleophilen

Obwohl die analytischen Ergebnisse auf eine fixierte Position der Ethylgruppe am Ringstickstoffatom *N*-2 hindeuteten und damit ein nukleophiler Angriff an der aktivierten Position C-5 durch den dort vorhandenen Substituent erschwert sein dürfte, wurden verschiedene Umsetzungen mit schwachen C-Nukleophilen durchgeführt.



121c $R^1 = \text{Ph}$, $X = \text{BF}_4$ **46a** $R^2\text{-}R^3 = \text{Ar}$, $R^4 = \text{H}$

124

121d $R^1 = \text{Me}$, $X = \text{PF}_6$ **46b** $R^2\text{-}R^3 = \text{Ar}$, $R^4 = \text{Me}$

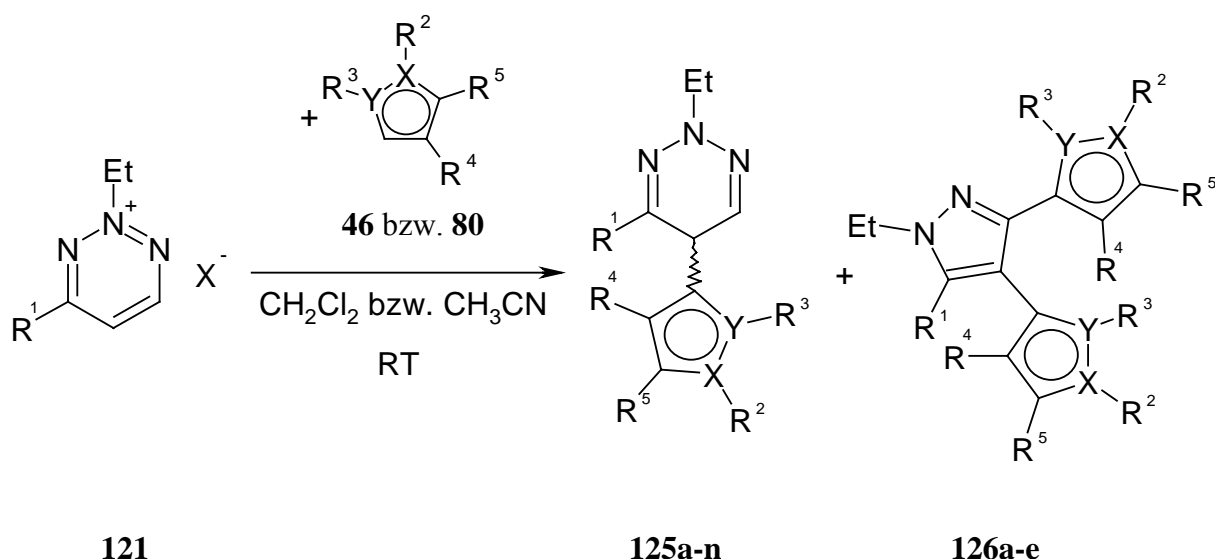
80a $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$

Sowohl bei der Verwendung von Indolen **46** als auch von Pyrrol (**80a**) konnte in keinem Fall eine Umsetzung zu den erwarteten Produkten **124** gefunden werden. In allen Fällen konnte das eingesetzte Nukleophil quantitativ zurückgewonnen werden. Die 1,2,3-Triaziniumsalze **121c,d** reagieren bei längerer Reaktionszeit und erhöhten Temperaturen zu komplexen Produktgemischen und konnten nur in ca. 30-50% Ausbeute zurück erhalten werden. Spektroskopisch waren aber auch in dem zurückgewonnen Edukt Nebenprodukte zu beobachten, so dass es nicht wieder eingesetzt werden konnte. In allen folgenden Umsetzungen wurde daher auf die Rückgewinnung der eingesetzten Salze **121** verzichtet.

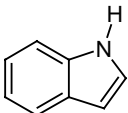
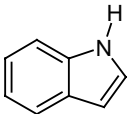
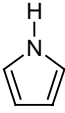
Die experimentellen Ergebnisse decken sich mit den Erwartungen: Die Position der Ethylgruppe ist an *N*-2 fixiert, aktiviert die Position C-5 und macht damit aufgrund des dort vorhandenen Restes R^1 einen nukleophilen Angriff dieser Nukleophile unmöglich.

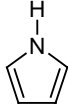
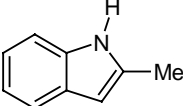
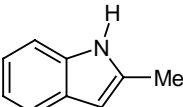
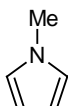
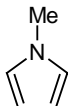
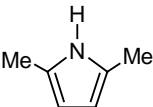
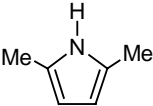
7.5.2 Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **125**

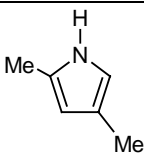
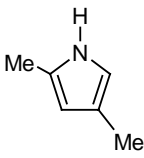
Bei Umsetzungen der 4-substituierten 1,2,3-Triaziniumsalze **121a,b** mit Nukleophilen kann bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten beobachtet werden. Die Reaktionsmischungen wurden jeweils so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis dünnschichtchromatographisch keine Veränderung mehr festzustellen war.



In allen durchgeführten Umsetzungen mit Indol- **46** oder Pyrrolderivaten **80** konnte das erwartete 4,5-disubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125** isoliert werden. Die folgende Tabelle (Tab. 4) gibt eine Übersicht über die eingesetzten Edukte, entstandenen Produkte und Ausbeuten. In einigen Fällen wurde neben dem 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125** auch das nicht erwartete vierfach substituierte Pyrazol **126** isoliert. Auf dieses Produkt wird im folgenden Kapitel 7.5.3 (S. 79) näher eingegangen.

Edukt	Lsm.	Rk- Zeit	Nukleophil	Produkt 125 , Ausbeute								
					R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁴	X	Y	%
121a	CH ₂ Cl ₂	3 d		125a	Ph	H	H	Ar	N	C		15
			46a									
121b	CH ₃ CN	3 d		125b	Me	H	H	Ar	N	C		14
			46a									
121a	CH ₂ Cl ₂	2 d		125c	Ph	H	H	H	H	N	C	8
			80a	125d	Ph	H	H	H	H	C	N	23

Edukt	Lsm.	Rk-Zeit	Nukleophil	Produkt 125 , Ausbeute	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁴	X	Y	%
121b	CH ₃ CN	1 h		125e	Me	H	H	H	H	C	N	5
80a												
121a	CH ₂ Cl ₂	1 d		125f	Ph	H	Me	Ar		N	C	21
46b												
121b	CH ₃ CN	1 d		125g	Me	H	Me	Ar		N	C	27
46b												
121a	CH ₂ Cl ₂	1 d		125h	Ph	Me	H	H	H	N	C	23
80b												
121b	CH ₃ CN	1 d		125i	Me	H	Me	H	H	C	N	5
80b												
121a	CH ₂ Cl ₂	1 d		125j	Ph	H	Me	H	Me	N	C	46
80c												
121b	CH ₃ CN	16 h		125k	Me	H	Me	H	Me	N	C	33
80c												

Edukt	Lsm.	Rk-Zeit	Nukleophil	Produkt 125 , Ausbeute								
				R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁴	X	Y	%	
121a	CH ₂ Cl ₂	1 d	 80d	125l	Ph	H	Me	Me	H	N	C	11
121b	CH ₃ CN	16 h	 80d	125m	Me	H	Me	Me	H	N	C	9
				125n	Me	Me	H	Me	H	C	N	11

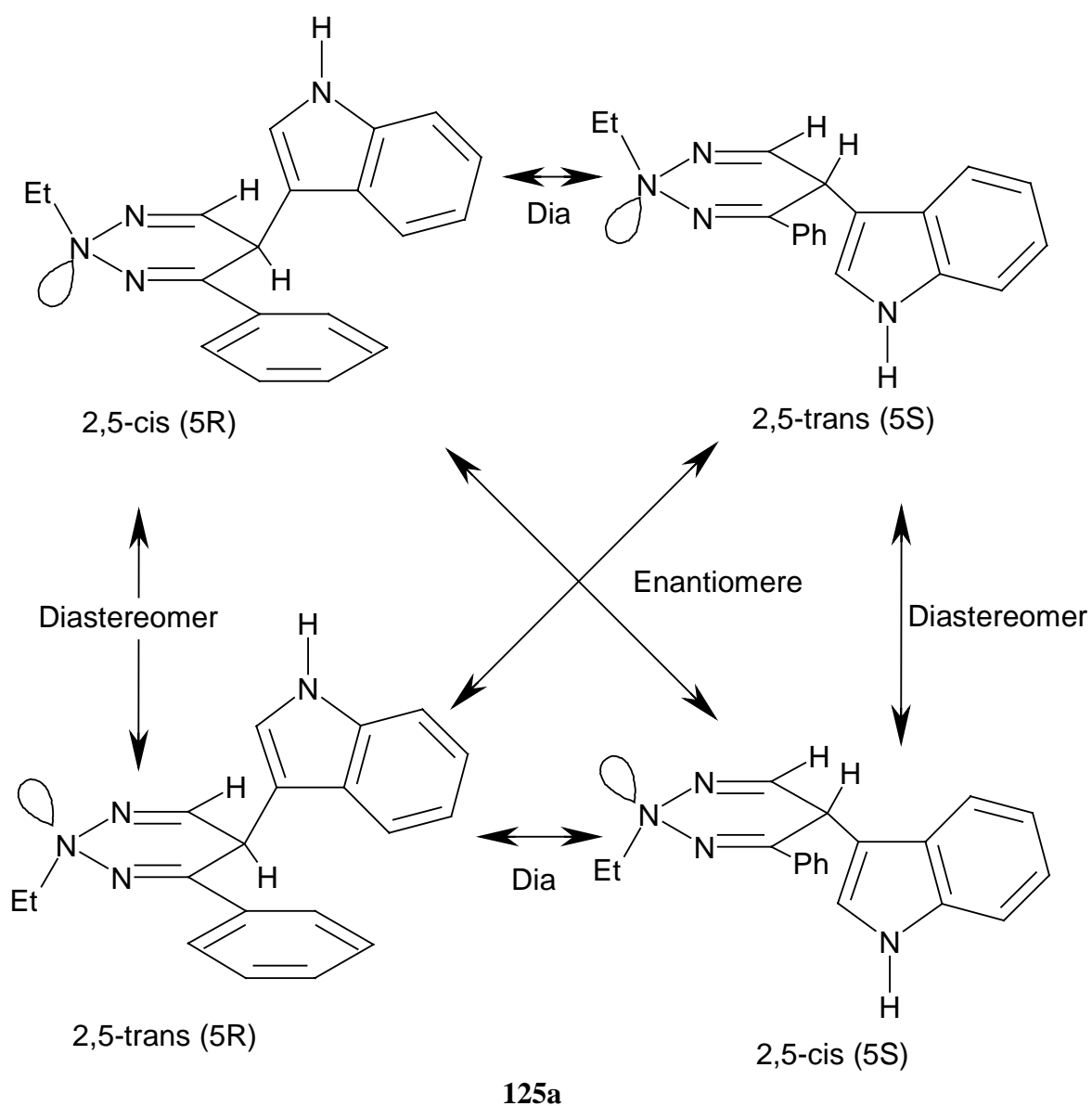
Tab. 4: Übersicht über dargestellte 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125**. Es wurden absolute Lösungsmittel verwendet. Ausbeuten sind auf eingesetztes 1,2,3-Triaziniumsalz **121** bezogen.

Alle Substanzen sind bisher nicht in der Literatur beschrieben und wurden vollständig charakterisiert. Die Massenspektren zeigen jeweils die gesuchten Molekülpeaks und es konnte von allen Substanzen eine hochaufgelöste Masse erhalten werden. Da die 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** als Enantiomergemisch anfallen, kristallisieren sie nur sehr schlecht und verhindern damit den Erhalt von aussagekräftigen Elementaranalysen.

Die Verbindungen **125** können in 4 verschiedenen Stereoisomeren vorliegen: 1,4-cis und 1,4-trans ständig sowie (5S) und (5R) (siehe Abb. 7).

Da im ¹H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Datensatz zu erkennen ist, muß die Inversion am Stickstoffatom bei Raumtemperatur ausreichend schnell sein, um das Auftreten der Diastomerenpaare im NMR zu verhindern. Diastomere sind im ¹H-NMR-Spektrum diastereotop und müßten zwei, zumindest minimal getrennt liegende, Datensätze liefern^[80]. Besonders die Protonen an 5- und 6-Position sind aber als deutliche Dubletts zu erkennen.

Welches der beiden möglichen Enantiomerenpaare entstanden ist, läßt sich anhand der erhaltenen spektroskopischen Daten nicht ermitteln.



Schema 10: Mögliche Stereoisomere der 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** am Beispiel 2-Ethyl-4-phenyl-5-(indol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazins (**125a**).

Die Kopplungen zwischen 5-H und 6-H in den 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **125** liefern charakteristische und für 4-Phenyl- und 4-Methyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazine **125** unterschiedliche Konstanten (Tab. 5 und Tab. 6).

4-Phenyl- 2,5-dihydro-1,2,3-triazin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Y	Kopplungskonstante ³ J _{5,6}
125a	Ph	H	H	Ar		N	C	4.4 Hz
125c	Ph	H	H	H	H	N	C	4.4 Hz
125d	Ph	H	H	H	H	C	N	4.5 Hz
125f	Ph	H	Me	Ar		N	C	3.5 Hz
125h	Ph	Me	H	H	H	N	C	4.4 Hz
125j	Ph	H	Me	H	Me	N	C	4.2 Hz
125l	Ph	H	Me	Me	H	N	C	4.4 Hz

Tab. 5: Kopplungskonstanten der 4-phenylsubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125a,c,d,f,h,j,l**.

4-Methyl- 2,5-dihydro-1,2,3-triazin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Y	Kopplungskonstante ³ J _{5,6}
125b	Me	H	H	Ar		N	C	2.2 Hz
125e	Me	H	H	H	H	C	N	3.4 Hz
125g	Me	H	Me	Ar		N	C	1.7 Hz
125i	Me	H	Me	H	H	C	N	2.1 Hz
125k	Me	H	Me	H	Me	N	C	1.9 Hz
125m	Me	H	Me	Me	H	N	C	1.7 Hz
125n	Me	Me	H	Me	H	C	N	1.5 Hz

Tab. 6: Kopplungskonstanten der 4-methylsubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125b,e,g,i,k,m,n**.

Die *Karplus-Kurve*^[81] gibt die Abhängigkeit der *vicinalen* Kopplungskonstante vom Torsionswinkel ϕ wieder^[62]. Berechnet wird sie im hier relevanten Bereich von $0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$ durch

$$^3J = 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 \Rightarrow \cos \phi = \sqrt{\frac{^3J + 0.28}{8.5}}$$

Anhand der gefundenen Kopplungskonstanten kann der Diederwinkel ϕ zwischen 5- und 6-H ermittelt werden. Für die 4-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazine **125a,c,d,f,h,j,l**

liegt er im Bereich von 41 - 43°, für die 4-Methyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazine **125b,e,g,i,k,m,n** im Bereich von 57 - 62°.

Während also der Diederwinkel bei den 4-Methyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazinen **125** im, für von dem planaren Cyclohexa-1,4-dien (**127**) bekannten, erwarteten Bereich von ~ 55° liegt^[82], weicht er für die 4-phenylsubstituierten 1,2,3-Triazine **125** deutlich ab. Dies deutet auf eine verzerrte und nicht mehr planare Struktur des 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinrings hin. Da Torsionswinkel auch von den C-C Bindungsabständen, sowie von den H-C-C Winkeln abhängig sind^[83], ist diese Interpretation nur als Hinweis zu verstehen. Vermutlich sind die sterischen Abstoßungen zwischen dem voluminösen 4-Phenyl- und 5-Heterocyclusrests stark genug, um den 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinring **125** in eine Wannen oder Sesselform zu zwingen.

Da im 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinring **125** kein konjugiertes π -System mehr vorhanden ist, sind die Protonen 5-H und 6-H sowie die Kohlenstoffatome C-4, C-5 und C-6 im Vergleich zu den 1,2,3-Triazinen **56** oder den 1,2,3-Triaziniumsalzen **121** stärker abgeschirmt und erscheinen bei höherem Feld. Für die C=N sowie H-C=N Teilstrukturen finden sich typische, für Aldimine erwartete Werte an chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} \sim 6.2\text{-}7.5$ (6-H) sowie $\delta_{\text{C}} \sim 140\text{-}160$ (C-4, C-6) (CDCl_3).

δ	C-4	C-5	C-6	H-5	H-6
56a	157.09	113.78	150.22	7.68	9.01
56b	160.24	118.12	149.28	7.23	8.84
121a	166.80	125.30	159.10	9.15	9.94
121b	172.66	129.01	157.92	8.30	9.55
125a	-	-	-	4.87	7.06
125b	142.13	34.09	134.51	3.51	6.80
125c	138.21	31.02	133.42	4.67	7.03
125d	138.61	29.73	134.00	4.43	6.98
125e	-	-	-	3.67-3.53 ^a	3.85
125f	137.91	28.18	134.87	4.56	6.78
125g	142.64	34.20	135.72	3.22	6.71
125h	138.78	29.70	134.47	4.46	6.96

δ	C-4	C-5	C-6	H-5	H-6
125i	-	-	-	3.16	6.71
125j	138.82	29.36	134.71	4.27	6.86
125k	141.85	33.78	134.66	2.96	6.63
125l	138.92	29.96	135.28	4.38	7.21-7.18 ^a
125m	-	-	-	2.92	6.57
125n	-	-	-	2.99	6.63

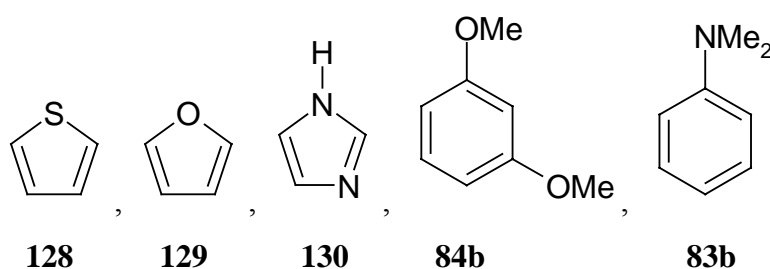
^a überlagertes Signal

Tab. 7 : Chemische Verschiebungen der 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinringprotonen **125** und -kohlenstoffatome. Vergleich mit den Verschiebungen der 1,2,3-Triazine **56** und 1,2,3-Triaziniumsalze **121**.

Erkennbar ist auch hier der Einfluß des Substituenten an C-4. Die Resonanzen der dem 4-Substituenten benachbarten 5-H Protonen der 4-phenylsubstituierten 1,2,3-Triazine **125a,c,d,f,h,j,l** liegen in den meisten Fällen um ca. 1.00 - 1.30 bei tieferem Feld als deren 4-Methylanaloga **125b,e,g,i,k,m,n**.

In allen Fällen konnten nur die 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** isoliert werden. Eine automatische Rearomatisierung im Sinne einer S_N^H -Reaktion wurde nicht gefunden. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen an elektronenarme heterocyclische Systeme^[32]. Das 1,2,3-Triazinringsystem erweist sich somit als Referenzsystem für die vorhergesagte Rearomatisierungstendenz bei S_N^H -Reaktionen.

Mit folgenden Nukleophilen kam es bei Umsetzungen mit den 1,2,3-Triaziniumsalzen **121a,b** zu keiner Reaktion oder zur Bildung von komplexen Produktgemischen:

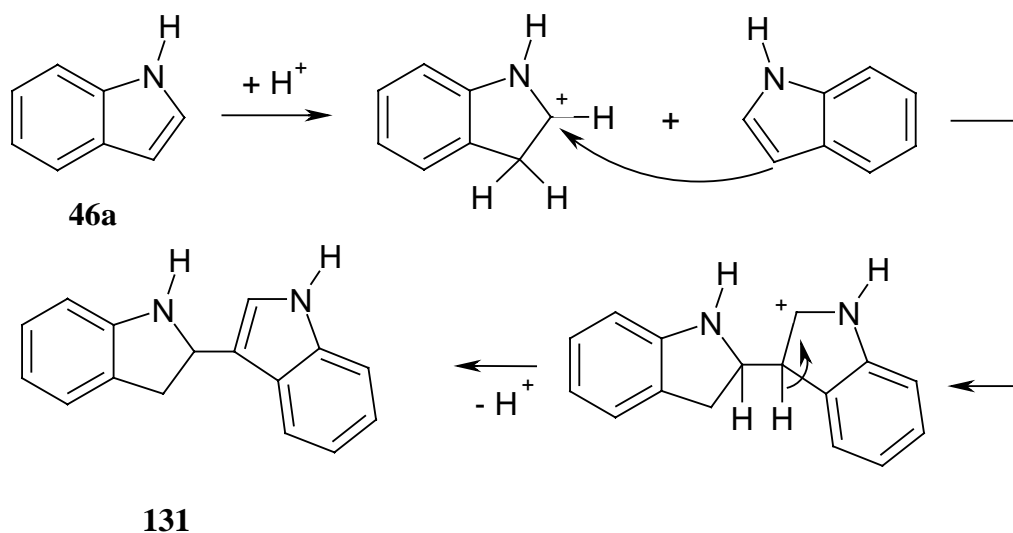


Während es bei Thiophen (**128**), Furan (**129**), Dimethylresorcin (**84b**) und Dimethylanilin (**83b**) auch bei erhöhten Temperaturen und langen Reaktionszeiten zu

keiner Reaktion kam, reagierte das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a,b** bei Zugabe von Imidazol (**130**) bereits nach wenigen Minuten vollständig zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch.

Die ethylierten 1,2,3-Triaziniumsalze **121** sind nicht ausreichend elektrophil, um mit den sehr schwachen Nukleophilen **83b**, **84b** reagieren zu können.

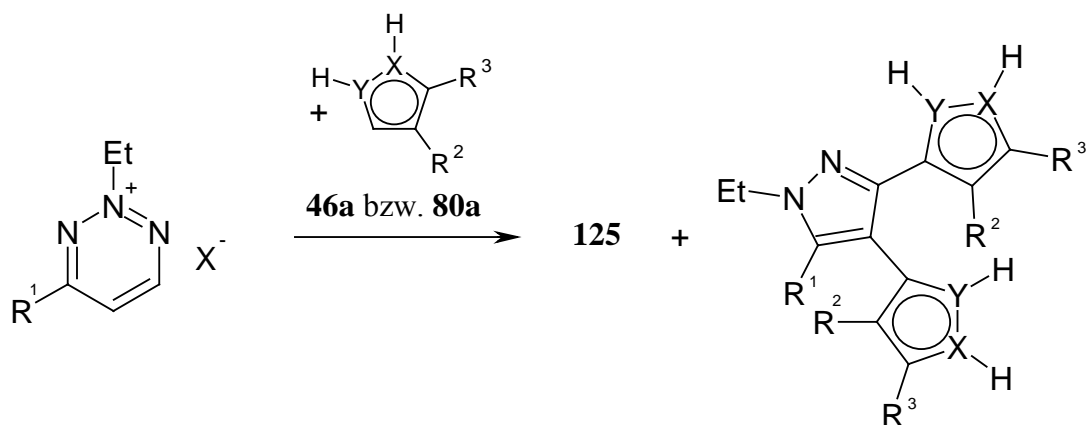
Als weiteres Nebenprodukt fiel im Falle der Umsetzungen mit Indol (**46a**) noch 3-(2',3'-Dihydroindol-2'-yl)-indol (**131**)^[84] an. Durch die in Lösung vorhandene Säure wird die Bildung dieses Nebenproduktes eingeleitet (Schema 11).



Schema 11: Formulierter Mechanismus der Bildung von 3-(2',3'-Dihydroindol-2'-yl)-indol (**131**).

7.5.3 1-Ethyl-3,4,5-trisubstituierte Pyrazole **126** als Nebenprodukte

Bei einigen Umsetzungen konnte neben dem gewünschten 4,5-disubstituierten 1,2,3-Triazin **125** noch ein 1-Ethyl-5-phenyl(methyl)-3,4-bis-substituiertes Pyrazol **126** isoliert werden, dessen Bildung zunächst unklar war.



121a $R^1 = \text{Ph}$, $X = \text{BF}_4$

121b $R^1 = \text{Me}$, $X = \text{PF}_6$

Pyrazol 126	R^1	R^2	R^3	X	Y	[%]
126a	Ph	Ar		N	C	16
126b	Me	Ar		N	C	8
126c	Ph	H	H	C	N	10
126d	Me	H	H	C	N	4

Spektroskopisch lässt sich das entstandene vierfach substituierte Pyrazol **126** nur schwer identifizieren. Lediglich die Massenspektren liefern einen Hinweis auf die Struktur, da die gesuchten Molekülpeaks in allen Fällen erhalten wurden.

Sowohl die IR- also auch die NMR-Spektren sind wenig aussagekräftig, da fast alle Signale im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 6.5\text{--}8.0$ auftreten und die charakteristischen Protonen 5-H und 6-H des 1,2,3-Triazinrings **125** nicht vorhanden sind.

Aufgrund des Fehlens dieser Signale und der gefundenen Masse, wurde obige Struktur zunächst vermutet und durch eine Röntgenstrukturanalyse des in farblosen Kristallen erhaltenen 1-Ethyl-3,4-bis-(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazols (**126a**) bestätigt.

Die Position der Ethylgruppe konnte auch spektroskopisch aufgeklärt werden. In (H,H)-NOESY-NMR-Spektren ist die Nachbarschaft zu dem 5-Phenyl- bzw. 5-Methylsubstituenten zu erkennen.

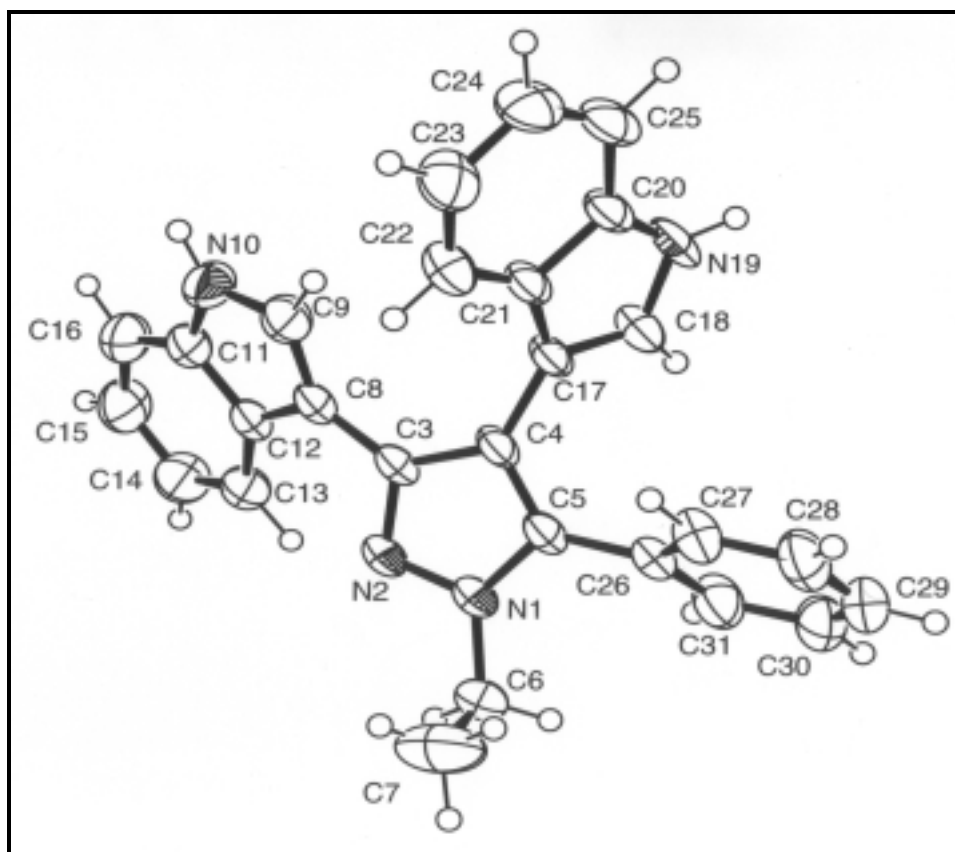


Abb. 7: Röntgenstrukturanalyse von 1-Ethyl-3,4-bis-(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazol (**126a**). Die Nummerierung entspricht nicht der IUPAC Nomenklatur.

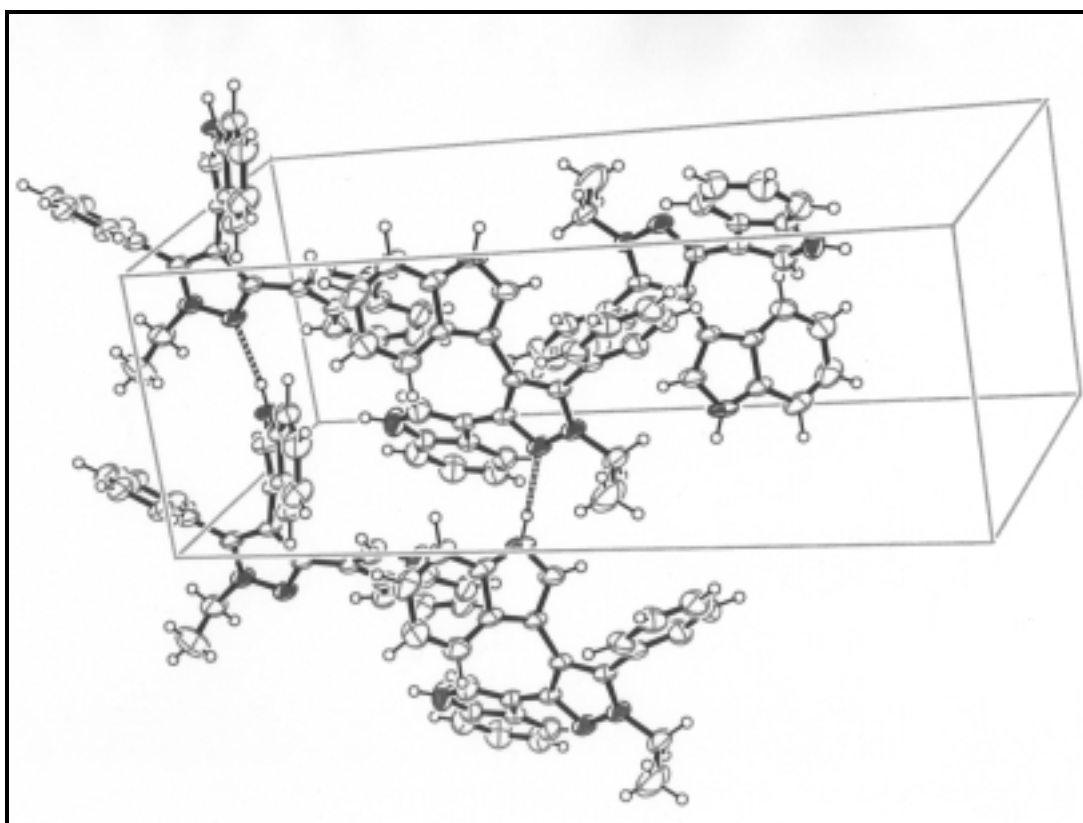


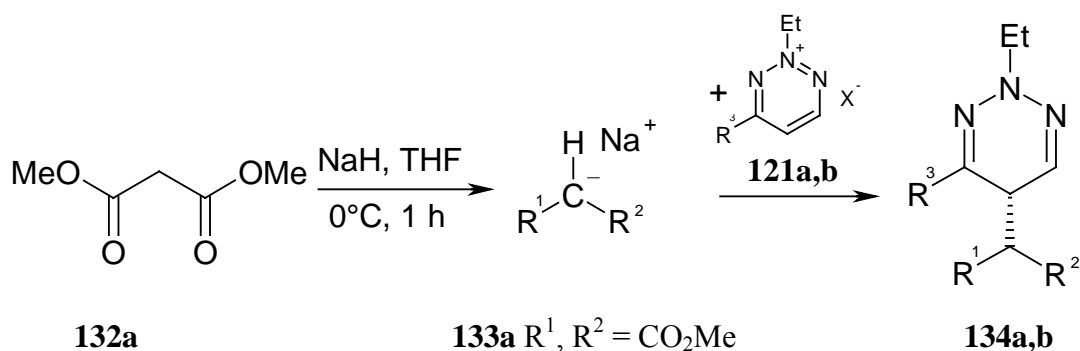
Abb. 8: Elementarzelle des Pyrazols **126a**. Gekennzeichnet sind die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen N-2 (Pyrazol) – N-H 4-(Indol-3'-yl).

Primär war zu klären, ob die Bildung der Pyrazole **126** eine Konkurrenzreaktion zur Bildung oder eine Folgereaktion der Bildung der 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** ist.

Anhand der isolierten Pyrazole **126** kann eine Konkurrenzreaktion nahezu ausgeschlossen werden. Sobald ein Nukleophil verwendet wurde, welches einen zusätzlichen sterischen Einfluß auf die C-6 Position des 1,2,3-Triazins **125** ausübt, wie 2-Methylindol (**46b**) oder auch *N*-Methylpyrrol (**80b**), wurde kein Pyrazol **126** isoliert. Dies deutet darauf hin, daß zunächst das 5-substituierte Produkt **125** entsteht und in einer Folgereaktion das Pyrazol **126** gebildet wird.

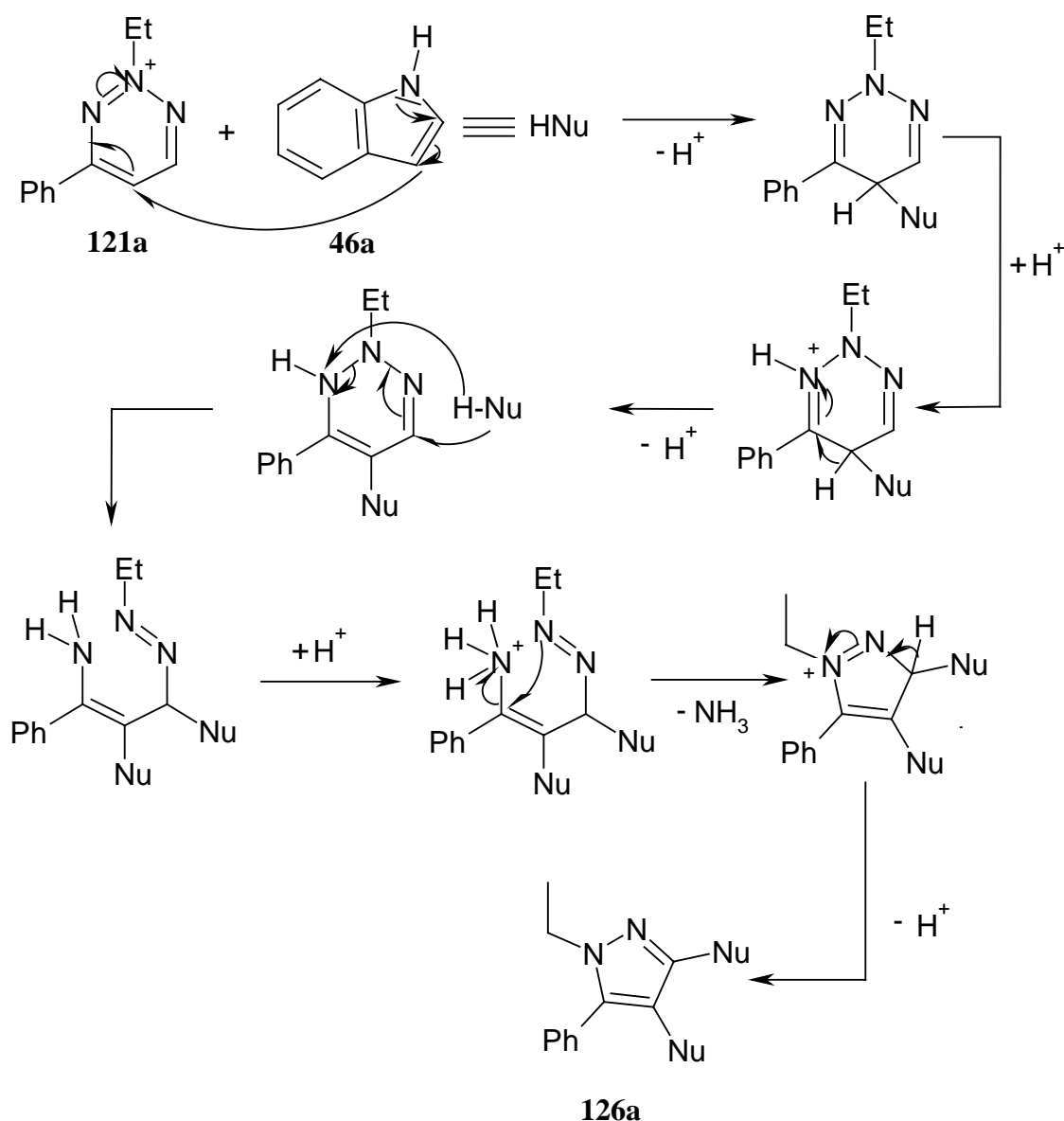
Es wurde vermutet, daß die in Lösung entstehende Tetrafluorborwasserstoff- bzw. „Hexafluorophosphorsäure“ der Grund für diese beobachtete Folgereaktion ist. Aus diesem Grund wurde nach einer Reaktion gesucht, die kein Proton in Lösung freisetzt und damit die erneute Protonierung des gebildeten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazins **125** verhindert.

Dies gelang durch die Verwendung von Malonsäure-dimethylester (**132a**), welcher zunächst durch Natriumhydrid vollständig deprotoniert wurde, um dann mit den 1,2,3-Triaziniumsalzen **121a,b** umgesetzt zu werden.



Die Umsetzungen bestätigten die erste Vermutung: Ohne die in Lösung entstehende Säure wird nur das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **134** isoliert. Gleichzeitig lagen die Ausbeuten deutlich höher als bei den Umsetzungen mit heterocyclischen Nukleophilen. Auch dies kann mit der Verhinderung von Folgereaktionen durch Protonierung erklärt werden. Da noch zahlreiche weitere Umsetzungen dieser Art durchgeführt wurden, werden die Ergebnisse in Kapitel **7.6** (S. 92) besprochen.

Es stellte sich immer noch die Frage, in welcher Art und Weise die Ringkontraktion zum Pyrazol **126** statt findet. Hier spielt die *in situ* entstehende Säure die entscheidende Rolle. Das gebildete 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125** wird an *N*-3 protoniert und leitet so als Folgeaktion einen weiteren nukleophilen Angriff an C-6 ein. Das entstandene dreifach substituierte 1,2,3-Triazin wird weiter protoniert, Ammoniak wird eliminiert und so das Pyrazol **126** gebildet.

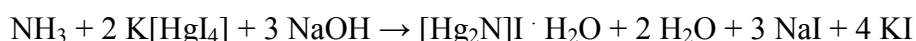


Schema 12: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung der Pyrazole **126** am Beispiel der Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) mit Indol (**46a**).

Der eliminierte Ammoniak fällt bei diesen Reaktionen als Ammoniumtetrafluoroborat bzw. Ammoniumhexafluorophosphat an und kann nach dem Entfernen des

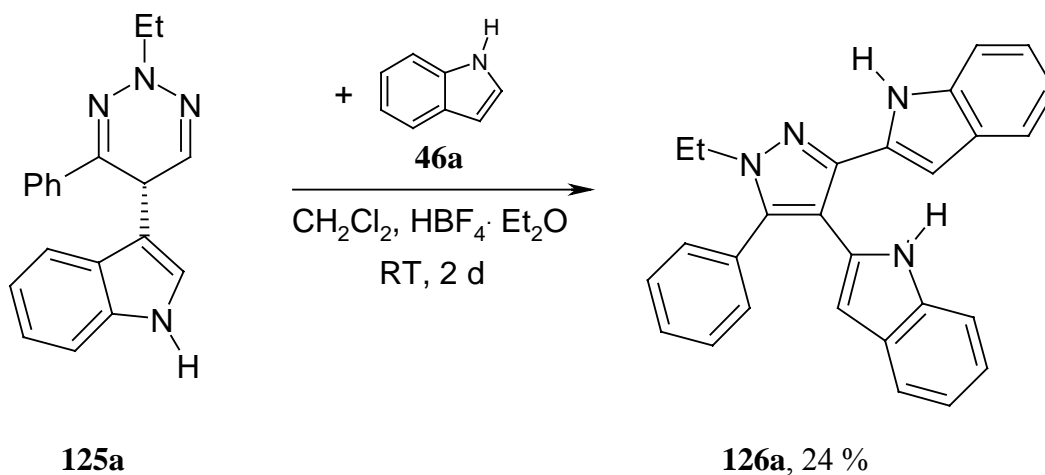
Lösungsmittels i. Vak. als in Essigsäure-ethylester unlöslicher Rückstand erhalten werden.

Neben den Ammoniumsalzen enthält dieser Rückstand nicht umgesetztes 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** sowie Zersetzungsprodukte. Das Ammoniumsalz konnte in diesem Rückstand mittels der *Mikrogaskammer* als Ammoniak mit Lackmus-Papier und auch mit *Neßler's Reagenz*^[85] als komplexes Kation $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach der folgenden Reaktionsgleichung nachgewiesen werden.



Referenzversuche mit dem 1,2,3-Triaziniumsalz **121** bzw. des erhaltenen Rückstands bei der Umsetzung mit Malonsäure-dimethylester (**132a**) lieferten keinen positiven Nachweis auf Ammoniak.

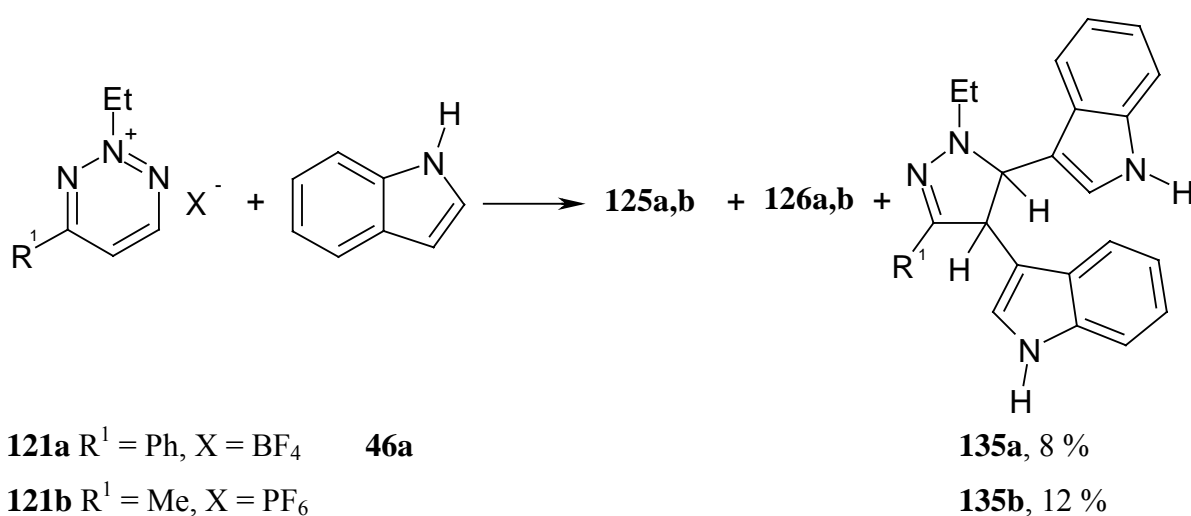
Wenn die Bildung von **126** eine Folgereaktion der Bildung des 4,5-disubstituierten 1,2,3-Triazins **125** ist, dann muß es auch möglich sein, daß Pyrazol **126** aus dem isolierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125** durch Protonierung in Gegenwart eines Nukleophils darzustellen.



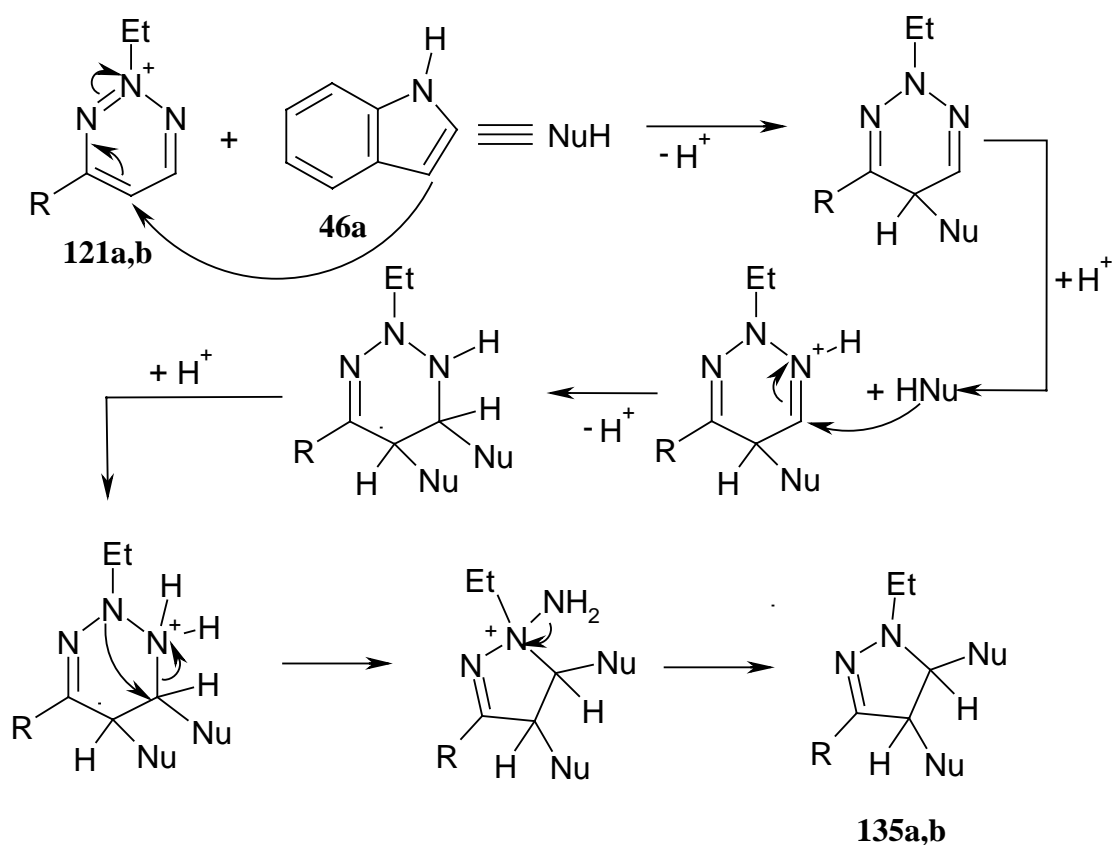
Durch die gezielte Umsetzung von 2-Ethyl-5-(indol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125a**) mit einem Überschuß an Indol (**46a**) und Tetrafluorborwasserstoffsäure konnte ein weiterer Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus geliefert werden. Das erwartete 1-Ethyl-3,4-bis(indol-3'-yl)-5-phenylpyrazol (**126a**) ließ sich in 24 % Ausbeute isolieren.

Die Pyrazole **126** entstehen durch eine Protonierung an *N*-3 des 2,5-Dihydro-1,2,3-triazins **125**. Nur im Falle der Umsetzungen der 1,2,3-Triaziniumsalze **121a,b** mit Indol (**46a**) konnten Produkte gefunden werden, welche als Folgeprodukte einer Protonierung am Ringstickstoffatom *N*-1 aufgefasst werden können.

Diese Produkte gleichen im ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum denen der Verbindungen **126a,b**, weisen jedoch zwei zusätzliche Methinprotonen auf. Auch im Massenspektrum treten um zwei Masseneinheiten höhere Massen $m/z = 342\text{u}$ und $m/z = 404\text{u}$ auf.

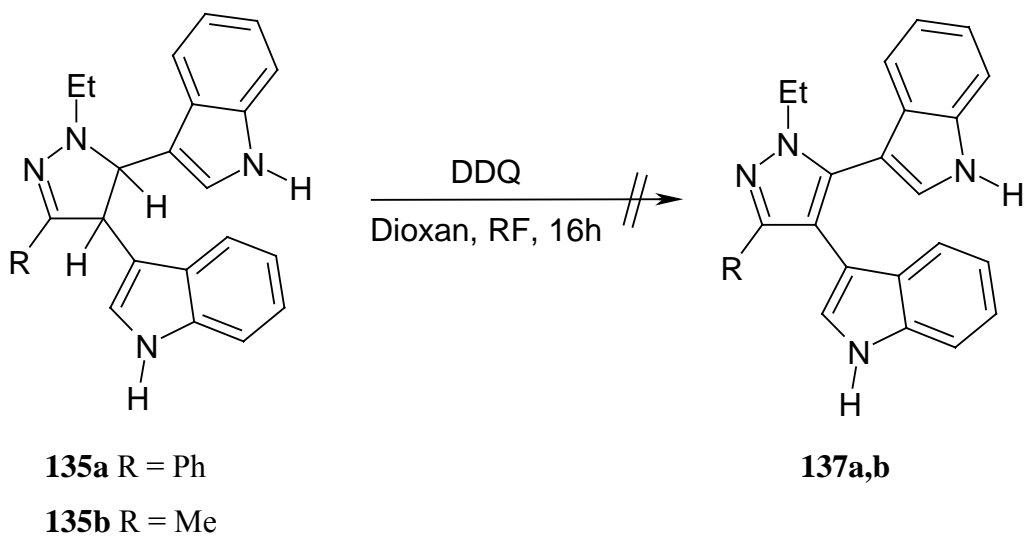


Die spektroskopischen Untersuchungen deuten auf die 4,5-Dihydro-pyrazole **135a,b** hin. Diese Pyrazole **135** entstehen, wenn eine Protonierung an *N*-1 des 2,5-Dihydro-1,2,3-triazins **125a,b** erfolgt (siehe Schema 13).



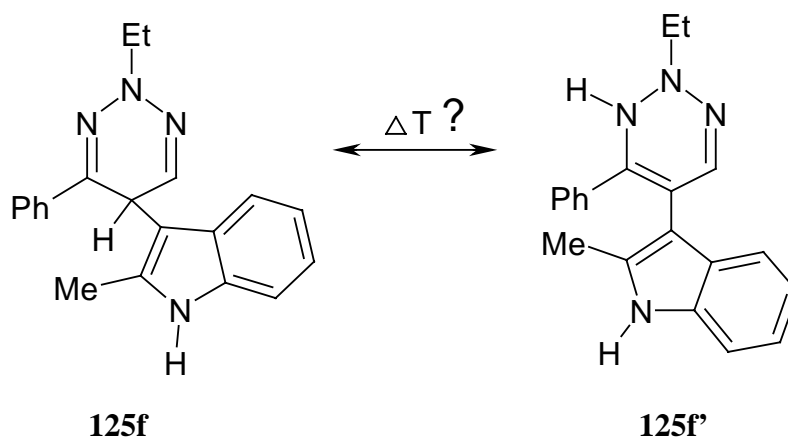
Schema 13: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung der 4,5-Dihydro-pyrazole **135**.

Versuche, die erhaltenen Dihydropyrazole **135** in siedendem Dioxan durch 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzochinon (DDQ, **136**) oxidativ in die Pyrazole **137** zu überführen, scheiterten. Es konnten jeweils nur teerartige Rückstände erhalten werden.



Tautomerieuntersuchung

In dem formulierten Reaktionsmechanismus zur Bildung der vierfach substituierten Pyrazole **126** stellt der zweite Reaktionsschritt eine Protonenverschiebung von C-5 nach N-3 dar.



Diese Verschiebung kann, wie beschrieben, durch eine Protonierung der in Lösung vorliegenden Säure eingeleitet werden, könnte aber auch intramolekular ablaufen. Aus diesem Grund wurden ^1H -NMR-Untersuchungen des 2-Ethyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazins (**125f**) bei verschiedenen Temperaturen in CDCl_3 und $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ durchgeführt.

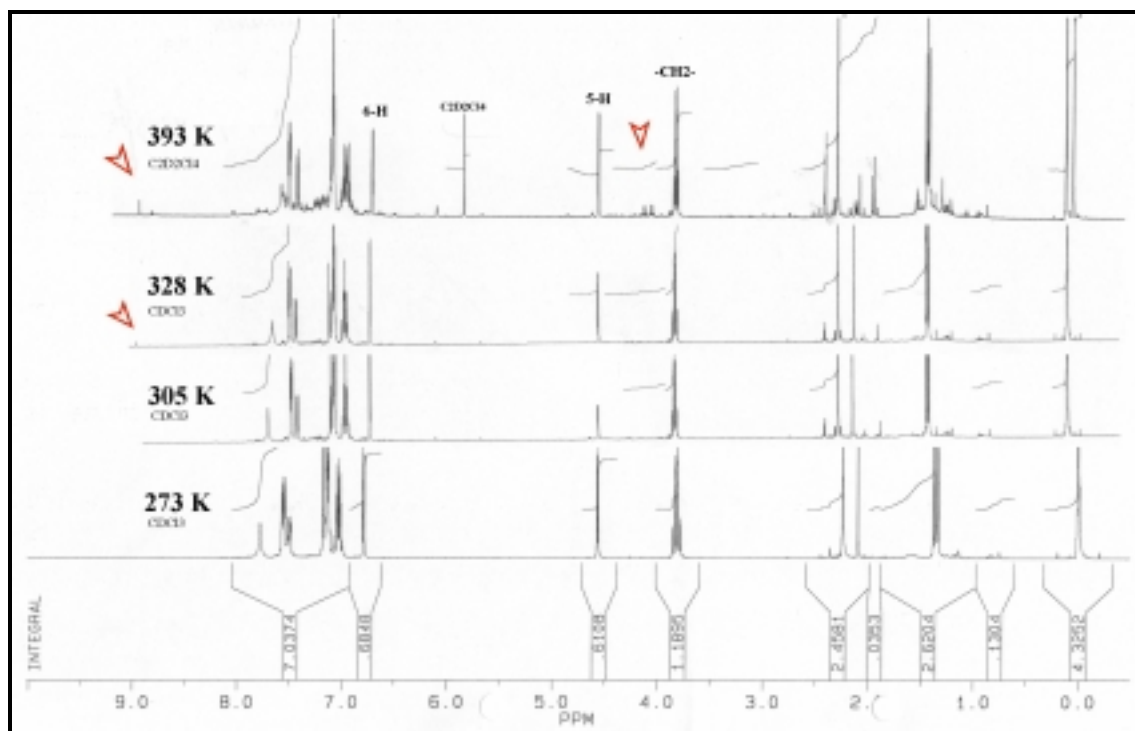


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektren von **125f** bei variierenden Temperaturen in CDCl_3 (273 K, 305 K, 328 K) bzw. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (393 K).

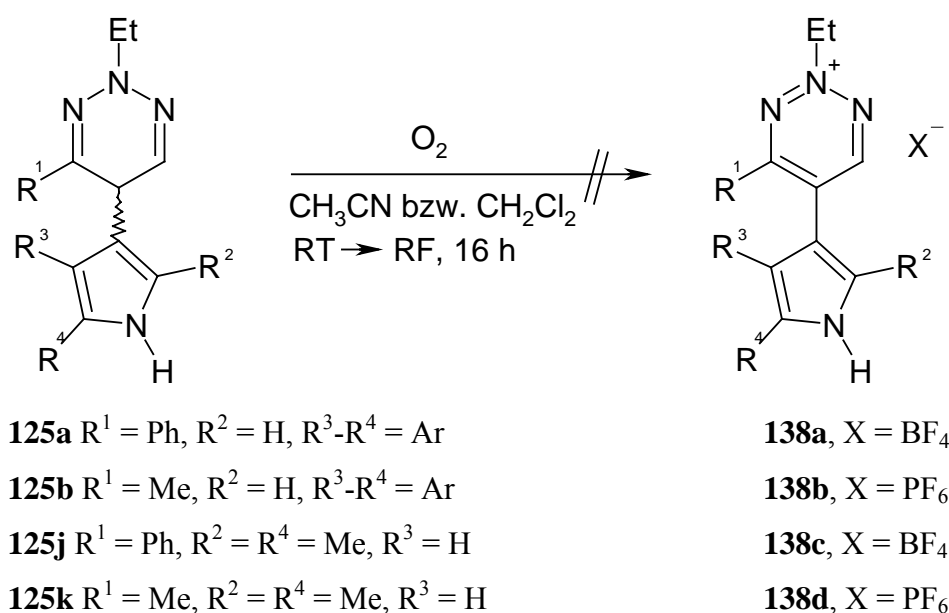
Man erkennt in den in *deutero*-Chloroform (273 K, 305 K, 328 K) und *deutero*-Tetrachlorethan (393 K) aufgenommenen Spektren nur geringfügige Unterschiede. Das Verhältnis 5-H zu -CH₂- bleibt annähernd unverändert und es ist kein neu auftretendes N-H Signal zu beobachten (auch nicht im nicht abgebildeten Offset-Bereich). Bei $\delta_{\text{H}} \sim 6.2$ erkennt man ein mit erhöhter Temperatur größer werdendes Signal sowie veränderte Ethylsignale bei $\delta_{\text{H}} \sim 4.1$. Dies könnte ein Hinweis auf neue Verbindungen sein. Ob dies aber ein Hinweis auf das mögliche Tautomer **125f'** ist, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Das mit steigender Temperatur größer werdende Signal bei $\delta_{\text{H}} \sim 9.1$ könnte entweder das 6-H Proton der Verbindung **125f'** sein (erscheint als Singulett) oder auf eine Reaktion zum Aldehyd **100a** hinweisen.

Durch diese Untersuchung konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** auch als Tautomere **125'** vorliegen können.

7.5.4 Oxidation der dargestellten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125**

7.5.4.1 Versuche zur Oxidation unter Sauerstoffzufuhr

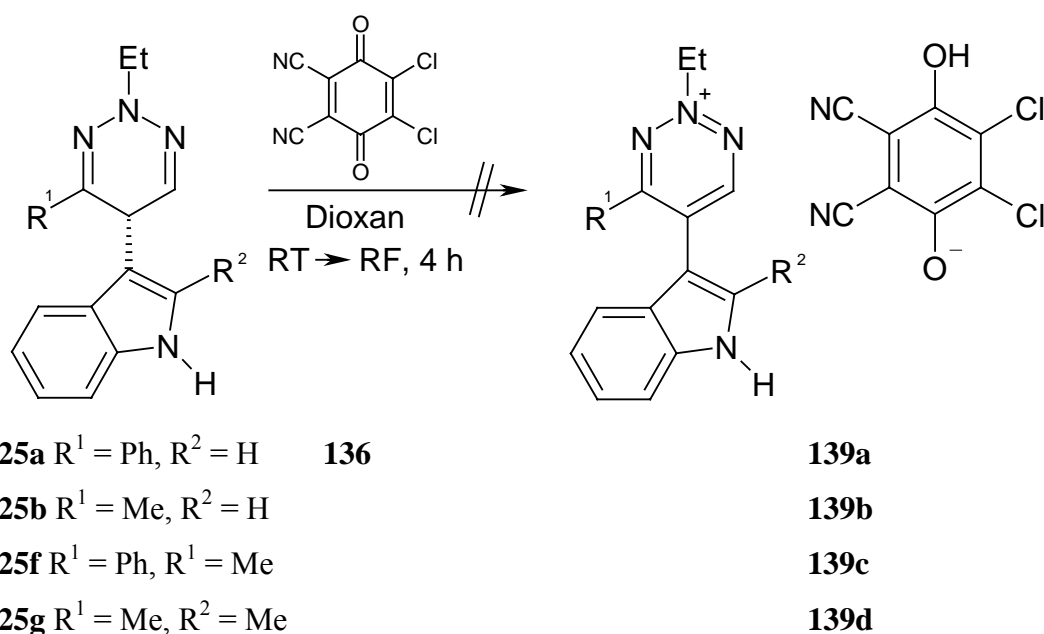
Bei allen Umsetzungen fand keine automatische Rearomatisierung zum S_N^H-Produkt statt. Da unter Sauerstoffausschluß gearbeitet wurde und dies für das Fehlen des oxidativen Folgeschritts verantwortlich sein könnte, wurden ausgewählte Reaktionsmischungen unter Luftzufuhr bei Raumtemperatur und Siedetemperatur gerührt. Auch hier konnte keine Oxidation zum S_N^H-Produkt beobachtet werden.



Durch die automatisch erfolgende Rearomatisierung des heterocyclischen Nukleophils^[32], liegt in Lösung Tetrafluorborwasserstoffsäure bzw. „Hexafluorphosphorsäure“ vor, die nach erfolgter Oxidation das entsprechende Anion X^- wieder zur Verfügung stellen könnte.

7.5.4.2 Versuch zur Oxidation mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzochinon (DDQ, **136**)

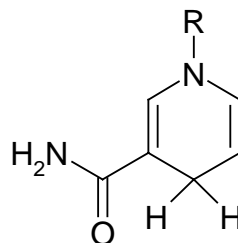
Auch das für Rearomatisierungsoxidationen häufig verwendete Benzochinon **136**^[86, 87] führte im Falle der 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** nicht zum Erfolg. Statt dessen konnte die vollständige Umsetzung der erhaltenen 1,2,3-Triazine **125** zu komplexen Reaktionsgemischen beobachtet werden.



Da bereits ein mildes Oxidationsmittel, wie DDQ (**136**), zu nicht charakterisierbaren Produkten führte, wurde auf Umsetzungen mit stärkeren Oxidationsmitteln, wie Nickelperoxid oder Kaliumpermanganat, verzichtet.

7.5.4.3 Versuch zur Oxidation durch Hydridübertragung

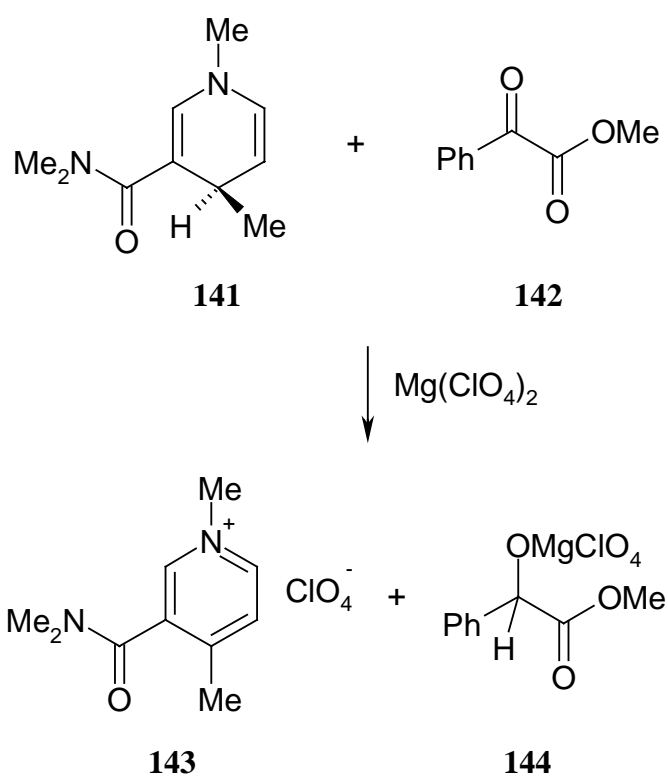
Die synthetisierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** ähneln vom prinzipiellen Aufbau her der reduzierten Form von Nicotin-adenin-dinucleotid (NADH) (**140**).



140

In der Literatur gibt es zahlreiche Untersuchungen an NADH-verwandten Strukturen, die die Hydridübertragung simulieren und mechanistische Studien ermöglichen sollen (*NADH Mimikry*)^[88].

Die synthetisierten Systeme vereinfachen den komplexen phosphatverbrückten Rest R durch eine Methylgruppe und studieren die Hydridübertragung des so erhaltenen 1,4-Dihydropyridins (**141**) auf Phenylglyoxylsäure-methylester (**142**)^[89] oder andere Ketone. Das Magnesiumkation übt einen *template Effekt* aus und koordiniert **141** und **142** so, daß eine Hydridübertragung erleichtert wird.



Da 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125** prinzipiell auch zu einer Hydridübertragung befähigt sein sollten und durch die Verwendung von Magnesiumperchlorat das notwendige Anion zur Verfügung gestellt wird, wurden Versuche in deuteriertem Acetonitril durchgeführt und ^1H -NMR spektroskopisch verfolgt.

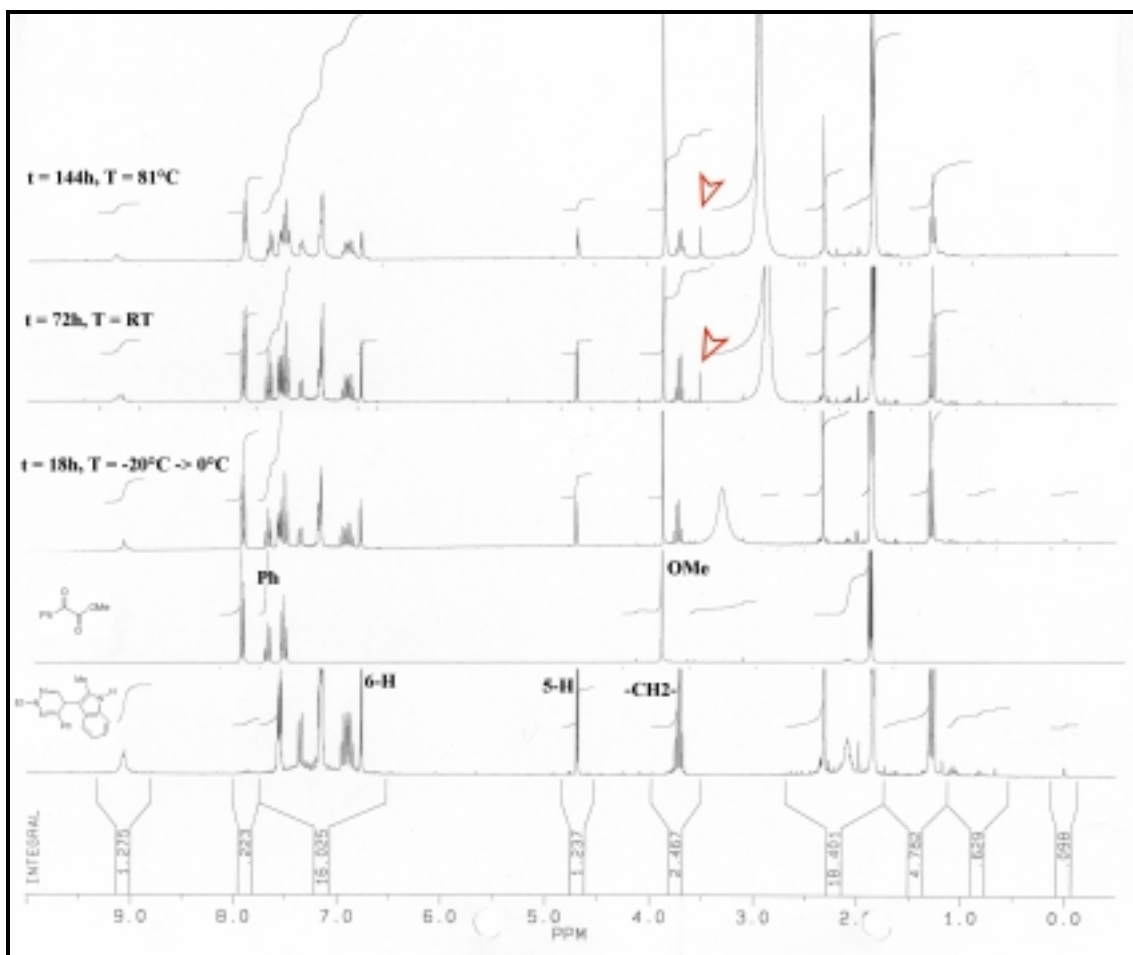


Abb. 10: ^1H -NMR Spektren der Reaktion von 2-Ethyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125f**) mit Phenylglyoxylsäure-methylester (**142**) bei verschiedenen Reaktionszeiten und -temperaturen in CD_3CN .

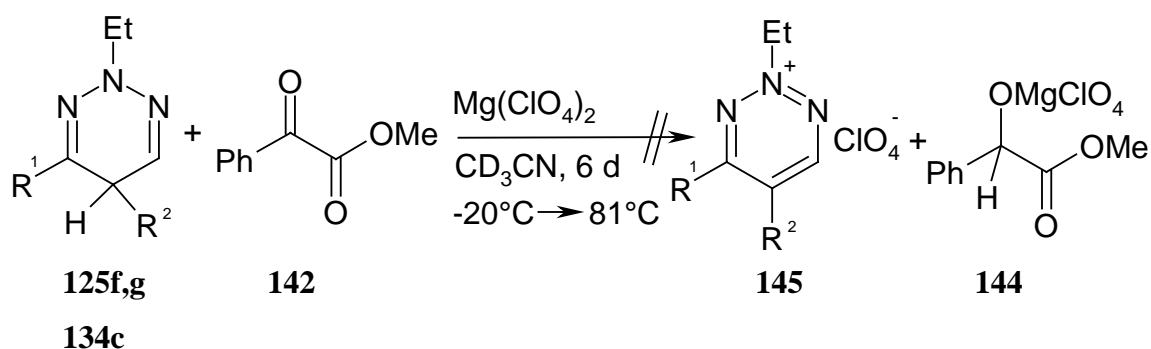


Abbildung 10 zeigt die ^1H -NMR-Spektren für das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125f** bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen. Auf den ersten Blick zeigen sich auch nach 6 d Reaktionszeit, davon drei Tage unter Rückflussbedingungen, keine Reaktion. Die beiden Edukte liegen nahezu unverändert vor und das erwartete Verschwinden des (5-H)-Signals bei $\delta_{\text{H}} = 4.70$ ist nicht zu beobachten.

Bestimmt man das Verhältnis der Signalintensitäten von (5-H) zu (-CH₂-) des 1,2,3-Triazins **125f**, so stellt man eine Abnahme von 0.50 nach 0.43 fest. Es ist also eine minimale Abnahme des (5-H)-Signals zu beobachten. Gleichzeitig tritt in den Spektren bei $t = 72\text{h}$ und $t = 144\text{h}$ ein neues Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 3.21$ auf. Dies könnte das neu entstehende Proton des Mandelsäure-methylesters sein^[90] und würde eine minimale Hydridübertragung von **125f** auf **142** beweisen.

Insgesamt sind die Veränderungen im NMR-Spektrum aber zu undeutlich und zu schwach, um exakte qualitative Aussagen treffen zu können. Auch die anderen durchgeführten Umsetzungen mit 2-Ethyl-4-methyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125g**) und dem 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134c**) brachten ähnliche Ergebnisse.

Auch durch eine Hydridübertragung lassen sich die gewünschten 4,5-disubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalze **145** nicht erhalten.

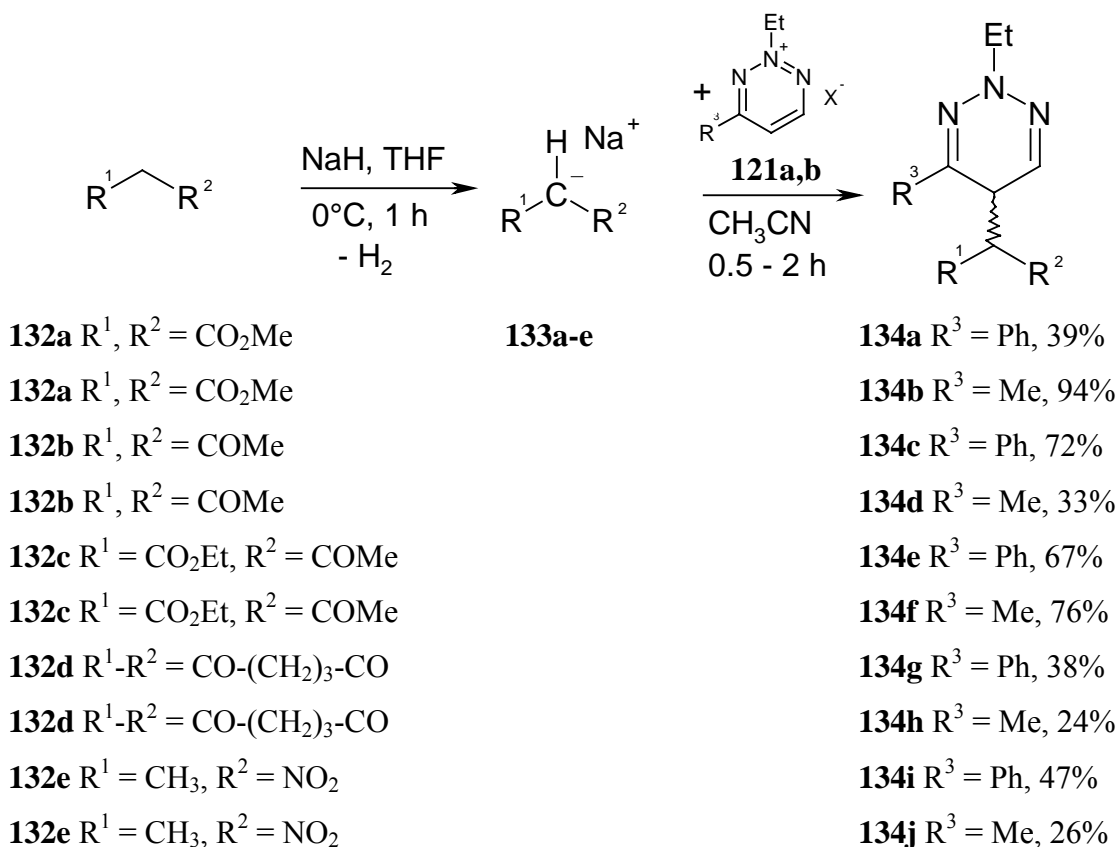
7.6 Umsetzungen der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** mit C,H-aciden Substanzen **132** als C-Nukleophile

Die bisher durchgeführten Reaktionen mit heterocyclischen Systemen als Nukleophile leiden unter sehr geringen Ausbeuten. Zurückzuführen ist dies auf die in Lösung gebildete Säure, die Folge- und Nebenreaktionen einleiten kann.

Um die Bildung der Säure zu vermeiden, wurden die dargestellten 1,2,3-Triaziniumsalze **121a,b** mit C,H-aciden Substanzen umgesetzt, die vorher mit Natriumhydrid vollständig deprotoniert wurden. Auf diese Weise wird bei der gewünschten Addition kein Proton freigesetzt und die Ausbeuten sollten erheblich

steigen. Weiterhin sind Folgereaktionen zu vierfach substituierten Pyrazolen **126** nicht zu erwarten.

Zunächst wurden die C,H-aciden Verbindungen **132a-e** bzw. **146**, **147** in abs. Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid bei 0°C deprotoniert. Sobald die Wasserstoffentwicklung beendet war, wurde eine Lösung aus dem 1,2,3-Triaziniumsalz **121a,b** in abs. Acetonitril langsam zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. In allen Umsetzungen wurde die Bildung von nur einem neuen Produkt beobachtet, welches durch Säulenchromatographie in hoher Reinheit und zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten isoliert werden konnte.



Von allen 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **134** wurden die erwarteten Molekülpeaks im Massenspektrum gefunden sowie eine korrekte hochaufgelöste Masse erhalten.

Das für die synthetisierten Verbindungen **134** charakteristische Signal im ¹H-NMR Spektrum ist das als doppeltes Dublett auftretende (5-H) Signal des 1,2,3-Triazinrings und wird in allen Spektren gefunden. **134g** und **134h** liegen bei Raumtemperatur komplett in der Enolform vor und weisen daher nur ein einfaches Dublett für 5-H auf.

2,5-Dihydro-1,2,3-triazin	$\delta_{\text{H}}(\text{H-2})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H-5'})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H-6'})$	$^3J_{5,6'}$	$^3J_{2,5'}$
134a	3.35	4.53	6.87	4.5 Hz	10.3 Hz
134b	3.36	3.69-3.61 ^a	6.62	4.0 Hz	9.9 Hz
134c	3.86-3.79 ^a	4.56	6.78	4.5 Hz	9.5 Hz
134	3.63	3.46	6.53	4.1 Hz	9.6 Hz
134e	3.54	4.59-4.53 ^b	6.83	-	10.2 Hz
134f	3.77-3.61 ^b	3.77-3.61 ^b	6.68	4.0 Hz	-
134g	- ^c	5.66	7.00	4.6 Hz	-
134h	- ^c	4.89	6.85	4.4 Hz	-
134i	4.41-4.39 ^a	4.41-4.39 ^a	6.65	4.2 Hz	-
134j	3.43	3.68	6.51	4.0 Hz	9.8 Hz

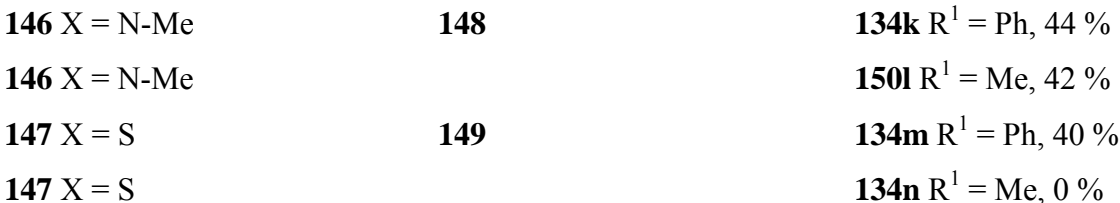
^a zufällig überlagertes Signal, ^b durch Enolform überlagertes Signal, ^c liegt nur in Enolform vor

Tab. 8: Charakteristische ^1H -NMR-Signale und 3J -Kopplungen der Verbindungen **134a-j** in CDCl_3 .

Auffällig ist, daß bei den Verbindungen **134** kein Unterschied der $^3J_{5,6}$ Kopplungen in Abhängigkeit von dem Rest R^3 feststellbar ist. Hier liegt sowohl bei einem 4'-Phenyl als auch bei einem 4'-Methylrest ein Diederwinkel von 41 - 44°, und damit ein nicht mehr planarer Ring, vor.

Durch die Verwendung von deprotonierten C,H-aciden Verbindungen **133a-e** gelingt eine Funktionalisierung des 1,2,3-Triazinringsystems an der bisher nur schwer zugänglichen 5-Position in zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten.

Durch die Arbeit von E. Blyumin^[91] standen uns die substituierten Acetonitrile **146** und **147** zur Verfügung und wurden ebenfalls nach obiger Methode mit den dargestellten 1,2,3-Triaziniums Salzen **121a,b** umgesetzt.



2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(1'-methyl-1*H*-benz-imidazol-2'-yl)-acetonitril **134l** wurde nur in der oxidierten Form, als Yliden **150l**, erhalten und im Falle des Benzthiazols **147** konnte bei der Umsetzung mit 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (**121b**) das gewünschte Produkt **134n** nicht isoliert werden.

Durch die Verwendung von (1'-Methylbenzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**146**) bzw. (Benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**147**) wird ein weiteres anomeres C-Atom in das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **134k-m** eingeführt. Die Nachbarschaft der beiden anomeren Zentren C-5' und C-2 führt zu zwei Diastomerenpaaren (5'S/2S)/(5'R/2R) und (5'S/2R)/(5'R/2S) der Verbindungen **134k,m**. Diese sind spektroskopisch in den erhaltenen NMR sowie spektrometrisch in den Massenspektren unterscheidbar und liefern jeweils zwei komplette Datensätze. Laut ¹H-NMR liegen die beiden Diastomere jeweils im Verhältnis 1:1 vor.

Um auszuschliessen, daß es sich bei den gefundenen Datensätzen nicht um *E/Z*-Stereoisomere bezüglich der Ethylgruppe an *N*-2 und des Substituenten an C-5 handelt, wurden ¹H-NMR Koaleszenzexperimente durchgeführt. In *deutero*-Chloroform ändert sich das ¹H-NMR Spektrum und insbesondere ändern sich die Verhältnisse der Signale der beiden Stereoisomeren vom 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**134m**) bei erhöhten Temperaturen (313K, 323K) nicht. Es sind also „echte“ Diastomere, die aufgrund der benachbarten anomeren Kohlenstoffzentren entstehen.

Durch (H,H)- und (H,C)-COSY-NMR Experimente konnten die beiden Datensätze getrennt und damit korrekt zugeordnet werden.

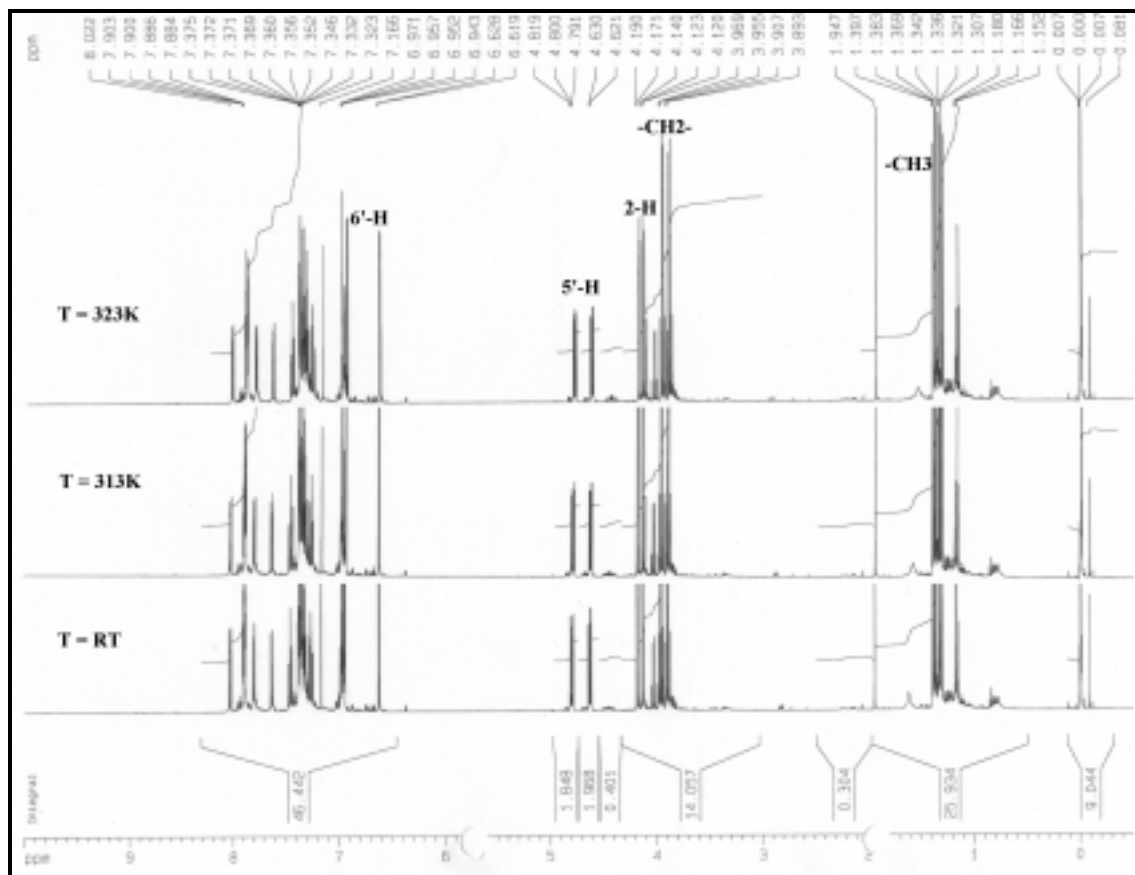
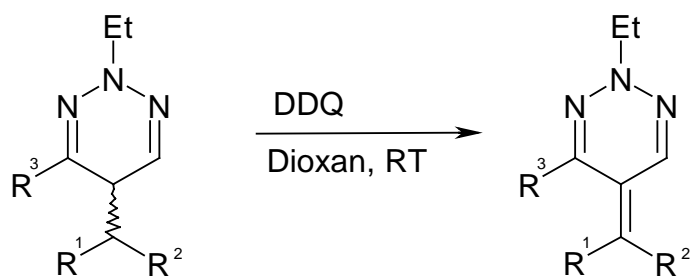


Abb. 11: ^1H -NMR Spektren von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**134m**) bei unterschiedlichen Temperaturen in CDCl_3 . Die Signalverhältnisse der vorliegenden Diastomeren (besonders 5'-H, 6'-H, 2-H) ändern sich nicht.

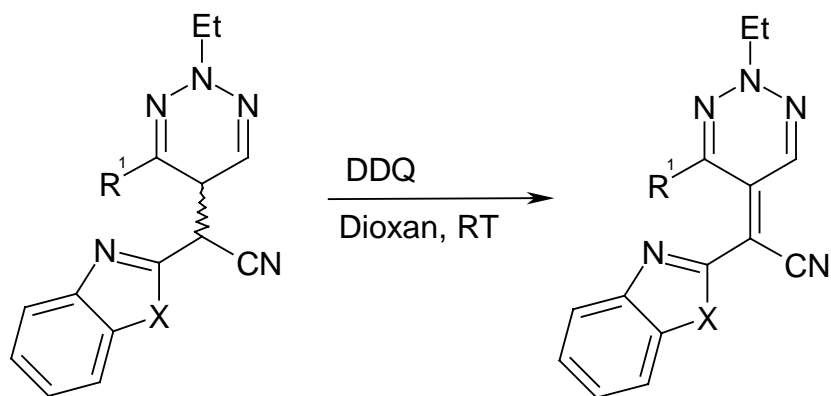
7.6.1 Oxidation der substituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine 134

Durch die nukleophile Addition einer C,H-aciden Verbindung **132** an 1,2,3-Triaziniums Salze **121** wurden ebenfalls nur die 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **134** erhalten. Auch hier erfolgte keine automatische Rearomatisierung im Sinne einer $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -Reaktion. Wird die Addition unter Luftzufuhr durchgeführt, verringert dies die Ausbeuten erheblich, ein oxidiertes Produkt wird dennoch nicht gefunden.

Setzt man die isolierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **134** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ, **136**) um, so lassen sich die erwarteten Ylidene **150** in einigen Fällen isolieren. Verbindungen, die bei Raumtemperatur mehrheitlich in der Enolform vorliegen, lassen sich so nicht oxidieren und können größtenteils wieder aus der Reaktionsmischung isoliert werden.



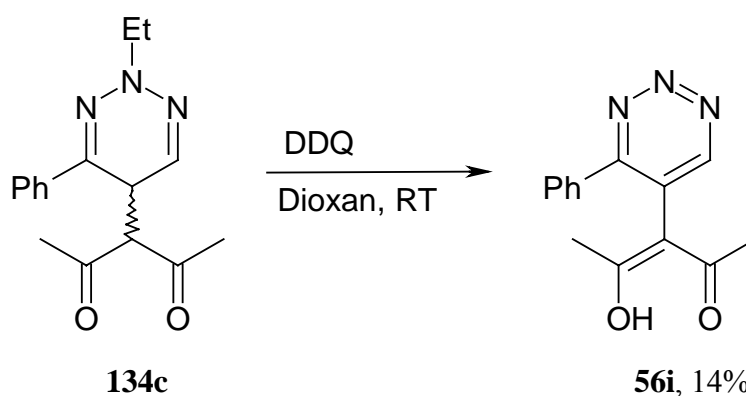
134a $R^1, R^2 = \text{CO}_2\text{Me}, R^3 = \text{Ph}$	150a , quant.
134b $R^1, R^2 = \text{CO}_2\text{Me}, R^3 = \text{Me}$	150b , 30 %
134c $R^1, R^2 = \text{COMe}, R^3 = \text{Ph}$	150c , 24 %
134d $R^1, R^2 = \text{COMe}, R^3 = \text{Me}$	150d , 31 %
134e $R^1 = \text{COMe}, R^2 = \text{CO}_2\text{Et}, R^3 = \text{Ph}$	150e , 48 %
134f $R^1 = \text{COMe}, R^2 = \text{CO}_2\text{Et}, R^3 = \text{Me}$	150f , 32 %
134g $R^1\text{-}R^2 = \text{CO}-(\text{CH}_2)_3\text{-CO}, R^3 = \text{Ph}$	150g , 0 %
134h $R^1\text{-}R^2 = \text{CO}-(\text{CH}_2)_3\text{-CO}, R^3 = \text{Me}$	150h , 0 %
134i $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{NO}_2, R^3 = \text{Ph}$	150i , 0 %
134j $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{NO}_2, R^3 = \text{Me}$	150j , 0 %



134k $R^1 = \text{Ph}, \text{X} = \text{N-Me}$	150k , 86 %
134m $R^1 = \text{Ph}, \text{X} = \text{S}$	150m , 81 %

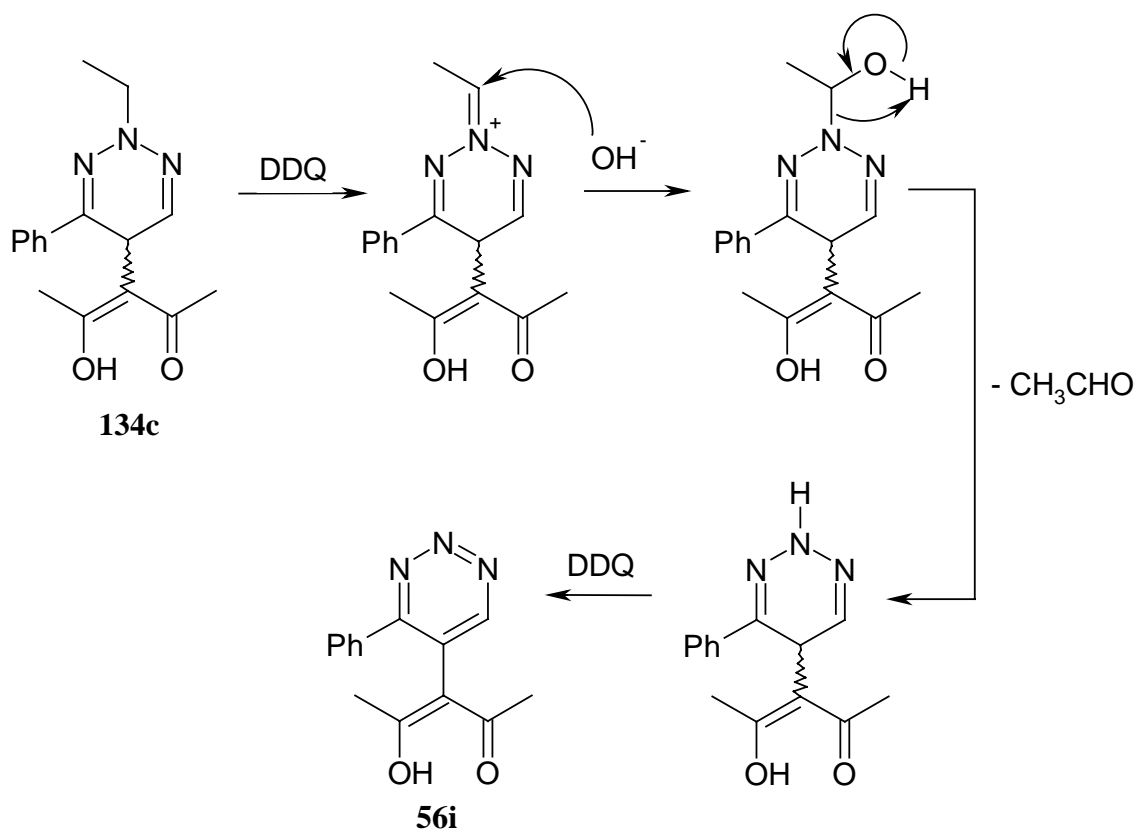
Je höher der Anteil an Enolform im Edukt ist, desto geringer die Ausbeute an Yliden **150**. Die Cyclohexadion-substituierten 1,2,3-Triazine **134g,h** reagieren überhaupt nicht mit DDQ (**136**), während die Nitroethan-substituierten 1,2,3-Triazine **134i,j** vollständig zu nicht charakterisierbaren Produktgemischen reagieren.

Die Oxidation von 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134c**) lieferte neben dem erwarteten Yliden **150c** ein weiteres Produkt.



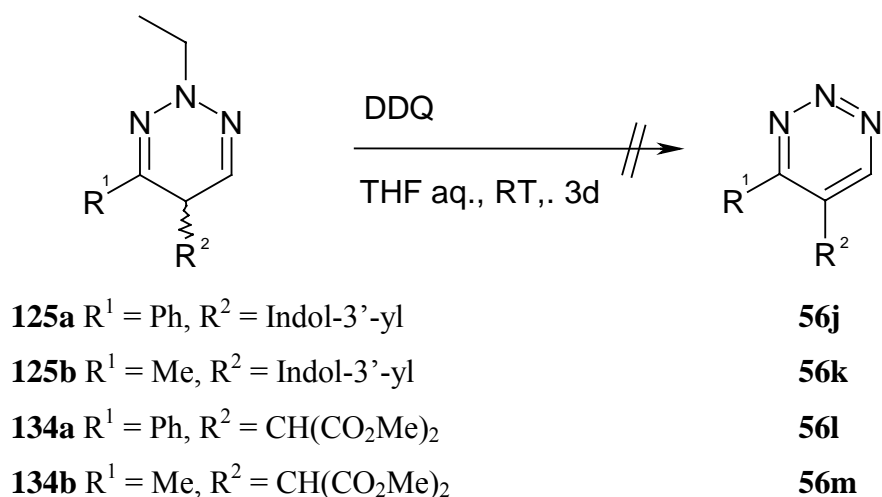
Es kam zur Abspaltung der Ethylgruppe und dadurch zur Vervollständigung der S_N^H -Reaktion für dieses System.

Erklärt werden kann diese, allerdings nicht in allen Fällen gefundene Abspaltung der Ethylgruppe durch die Eigenschaft von DDQ (**136**) Oxogruppen in Nachbarschaft zu Aminen einzuführen^[92]. Ist in Lösung eine geringe Menge an Wasser vorhanden, so kann der folgende Reaktionsmechanismus ablaufen (Schema 14).



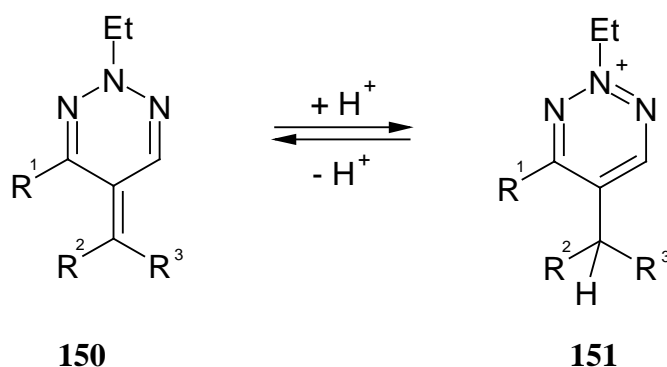
Schema 14: Mechanismus der Abspaltung der Ethylgruppe durch DDQ (**136**) am 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **134c**.

In Lösung vorhandenes Wasser führt bei 1,2,3-Triazinen **125**, **134** allerdings vorwiegend zum nukleophilen Angriff an C-6 und damit zur Ringöffnung. Diese Reaktion überwiegt in fast allen Fällen, so daß die Ethylgruppe auf diese Weise nicht in relevanten Ausbeuten abgespalten werden kann. Entsprechend durchgeführte Oxidationen in wässrigem Tetrahydrofuran bestätigen dies.



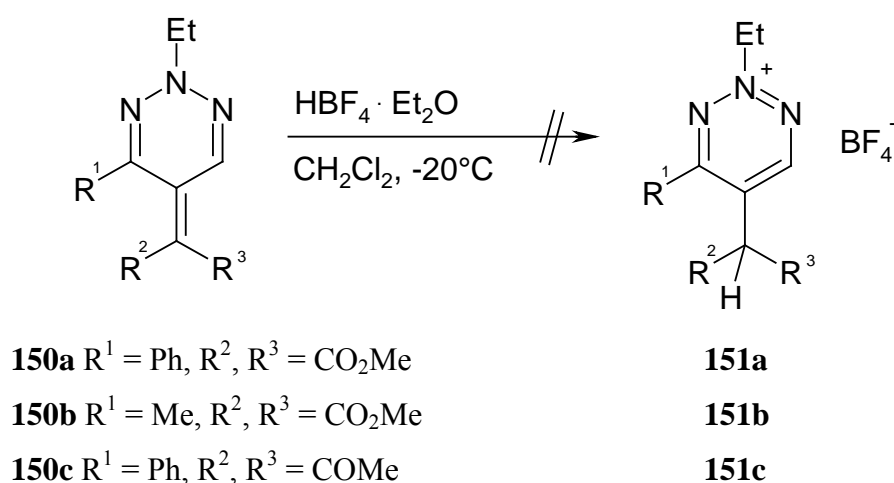
7.6.2 Versuch zur Komplettierung der S_N^H -Reaktion durch Protonierung

Prinzipiell stellen die oxidierten 1,2,3-Triazine **150** die deprotonierte Form der gewünschten S_N^H -Produkte **151** dar.



Es sollte daher untersucht werden, ob durch eine vorsichtige Protonierung die Komplettierung der S_N^H -Reaktion gelingt. Da die 1,2,3-Triazine **150** auch an *N*-1 und *N*-3 protoniert werden können und weiterhin ein nicht nukleophiles Anion von der verwendeten Säure zur Verfügung gestellt werden muß, war die Wahl des möglichen Protonierungsreagenzes stark eingeschränkt.

Es wurden Umsetzungen mit Tetrafluorborwasserstoffsäure in chlorierten Lösungsmitteln bei -20°C bis 0°C vorgenommen.

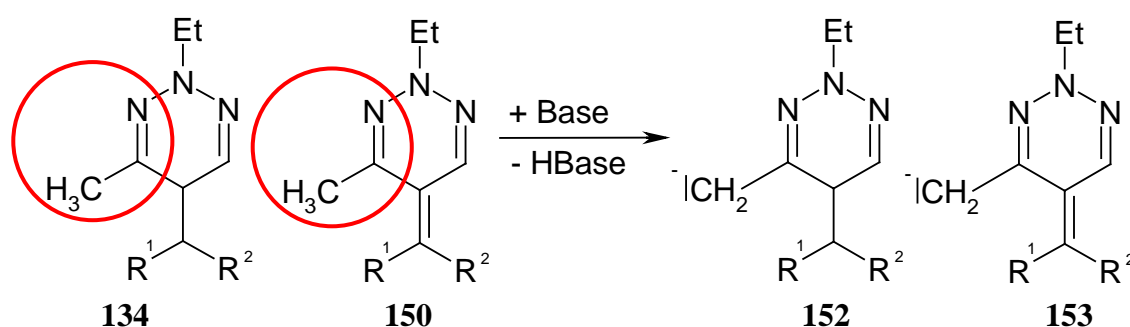


Die Vorbetrachtungen erwiesen sich bei den durchgeführten Umsetzungen als richtig: Das 1,2,3-Triazin **150** wird wohl vornehmlich an den Ringstickstoffatomen protoniert,

denn es kommt bereits bei -20°C zur vollständigen Umsetzung der Edukte **150** zu nicht charakterisierbaren Produktgemischen. Das gewünschte 1,2,3-Triaziniumsalz **151** konnte in keinem Fall beobachtet werden.

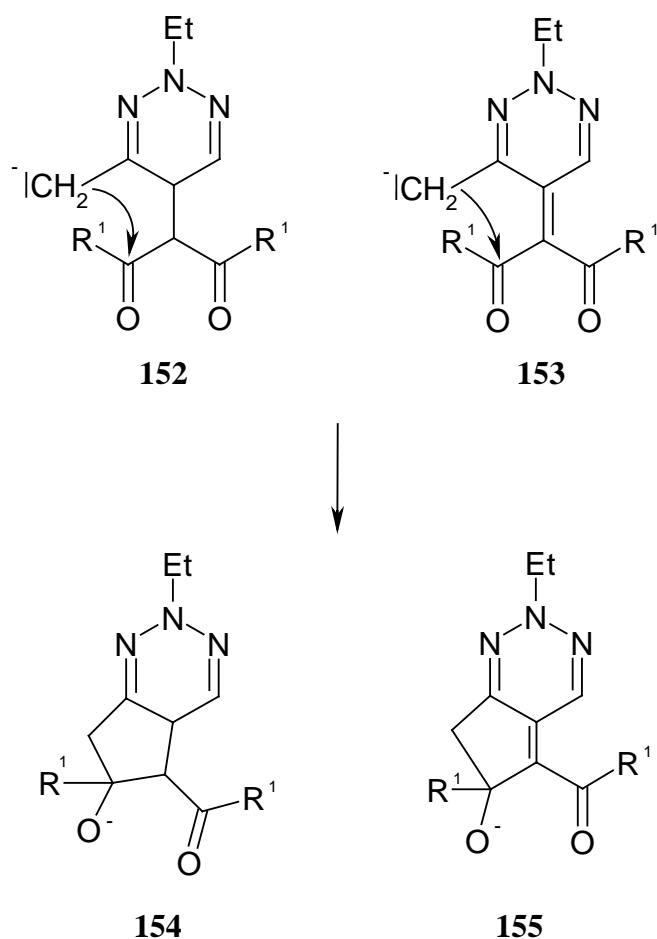
7.6.3 Cyclisierungsversuche an den 1,2,3-Triazinen **134** und **150**

Die 4-methylsubstituierten 1,2,3-Triazine **134** und **150** haben eine synthetisch nutzbare Iminfunktion (siehe Schema 15). Es sollte möglich sein, die allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von *Metallo-Enaminen* auf die 1,2,3-Triazine **134** und **150** zu übertragen^[93]. Durch Deprotonierung des 4-Methylrests mit starken Basen, könnte man zu den Imin-Anionen **152** und **153** gelangen



Schema 15: Mögliche Deprotonierungsprodukte der 4-Methyl-substituierten 1,2,3-Triazinderivate **134**, **150**.

Da die 1,2,3-Triazinderivate **134**, **150** in einigen Fällen mit Ester- bzw. Ketogruppen an R^1 und R^2 substituiert sind, könnte eine intramolekulare Esterkondensation bzw. Cyclisierung möglich sein.

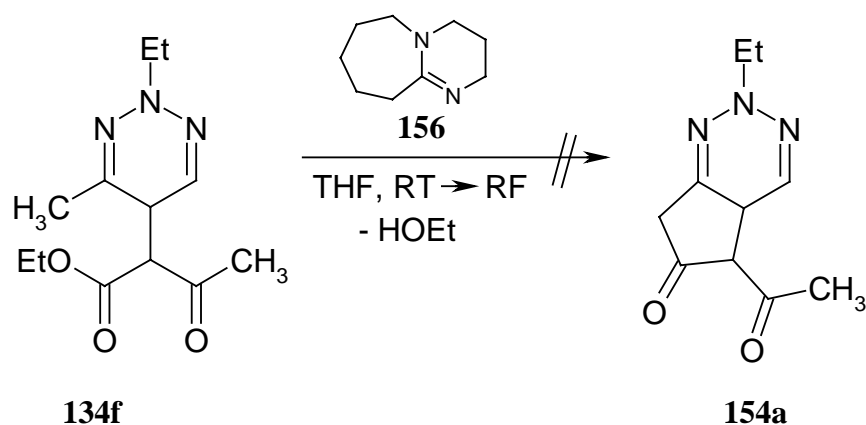


Schema 16: Mögliche intramolekulare Cyclisierung der Imin-Anionen **152**, **153**.

Da diese intramolekulare Cyclisierung eine interessante Erweiterung der Derivatisierungsmöglichkeiten an 1,2,3-Triazinen **134**, **150** darstellen würde, wurden verschiedene Versuche unternommen, diese Reaktion zu realisieren.

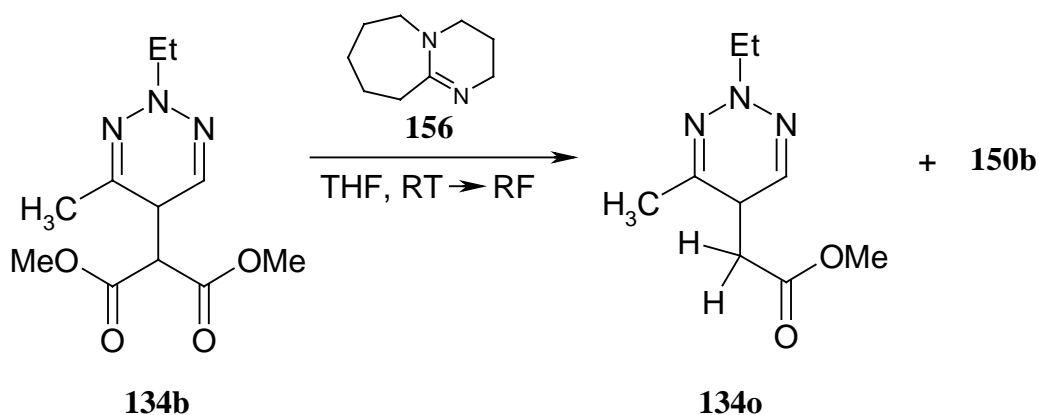
Bei den nicht oxidierten 1,2,3-Triazinen **134** liegt eine Konkurrenzsituation zwischen der Deprotonierung an der 4-Methylgruppe und C-2 vor. Da hier allerdings die freie Rotation der C-2 – C-5' Bindung gegeben ist und dies ein Vorteil bei der folgenden intramolekularen Cyclisierung sein könnte, wurden trotzdem Versuche an diesem System unternommen.

Um die Deprotonierung an der 4-Methylgruppe zu erreichen, wurde zunächst 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, **156**) als sterisch stark gehinderte Base verwendet.



Auch nach mehrstündigem Erhitzen konnte dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung zu einem Produkt festgestellt werden. Neben der Deprotonierungskonkurrenz an C-2 besteht zusätzlich noch die Möglichkeit der Deprotonierung an 3-CH₃. Da weiterhin nicht gesichert ist, daß die sterische Anordnung des 3-Oxo-buttersäure-ethylesterrestes so ist, daß ein nukleophiler Angriff an der Estergruppierung statt finden kann, ist dieses Resultat erklärbar.

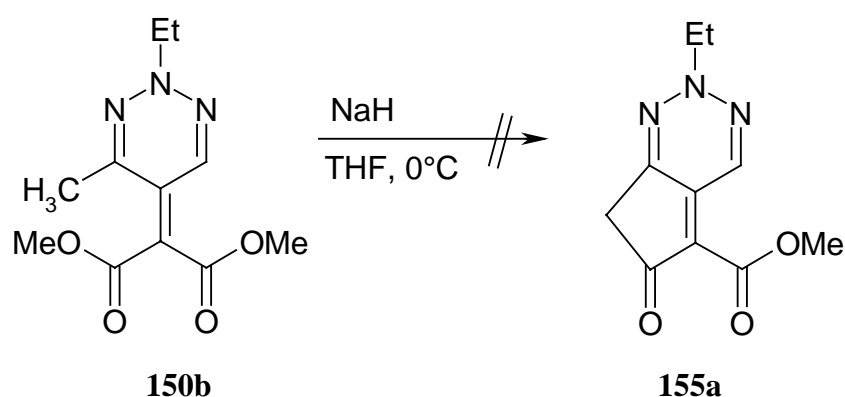
Die nachfolgenden Untersuchungen wurden daher alle an Malonsäure-dimethylester substituierten 1,2,3-Triazinen **134b** und **150b** durchgeführt.



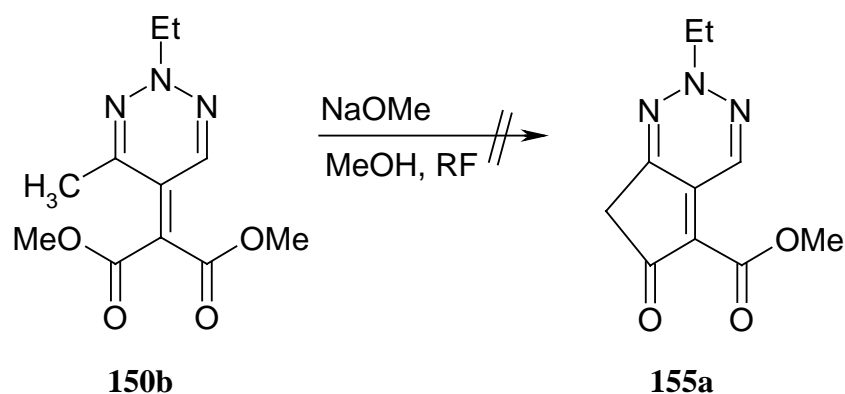
Bei einer analog durchgeführten Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134b**) mit DBU (**156**) in Tetrahydrofuran konnte nach 3 h Reaktion bei Siedetemperatur neben einer geringen Menge an oxidiertem Produkt **150b** (6 %) nur der (2'-Ethyl-4'-methyl-1,2,3-triazin-5'-yl)-essigsäure-methylester (**134o**) in 61 % Ausbeute isoliert werden.

Es kam also offenbar zur einer Verseifung des Esters und Abspaltung der resultierenden Ketoverbindung. Dieses Resultat ist insofern unerwartet, als bewußt eine sterisch gehinderte Base eingesetzt wurde, die sehr schlechte nukleophile Eigenschaften aufweist. Da **134o** aber deutlich als Hauptprodukt entstanden ist, eignet sich DBU (**156**) nicht für weitere Umsetzungen.

Da die Ergebnisse mit der sterisch gehinderten Base **156** nicht erfolgreich waren, wurde auf andere Basen zurückgegriffen und mit diesen Umsetzungen an dem oxidierten Malonesterderivat **150b** durchgeführt.

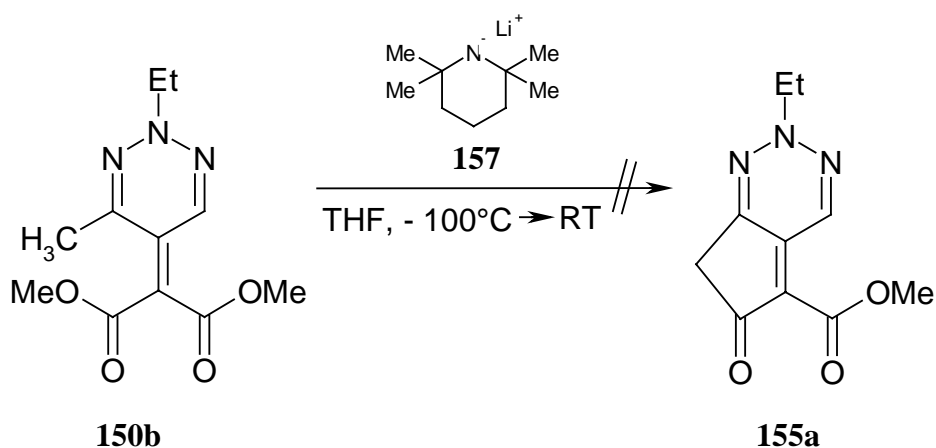


Bei der Verwendung von Natriumhydrid in absolutiertem Tetrahydrofuran kam es bereits bei 0°C nach 2 h Reaktionszeit zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes **150b**. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnten keine charakterisierbaren Produkte isoliert werden. Natriumhydrid hat als sehr starke Base vermutlich auch die C-6' Position des 1,2,3-Triazinrings **150b** deprotoniert und damit nicht erwünschte Reaktionen eingeleitet.



Auch unter den klassischen Bedingungen einer *Dieckmann Kondensation*^[94] konnte die intramolekulare Cyclisierung nicht beobachtet werden. Nach mehrtätigem Erhitzen bei Siedetemperatur konnte dünnsschichtchromatographisch zwar kein Edukt mehr nachgewiesen werden, aus dem komplexen Reaktionsgemisch wurde aber auch kein definiertes Produkt isoliert.

Da die Darstellung von Imin-Anionen meistens durch Lithiierungsreagenzien gelingt^[93], sollte auch diese Möglichkeit noch untersucht werden. Um Nebenreaktionen durch nukleophile Angriffe der entstehenden Anionen zu vermeiden, wurde auf das sterisch gehinderte Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP, **157**) als Base zurückgegriffen.



Auch hier konnte, trotz der starken Base, sogar bei Raumtemperatur dünnsschichtchromatographisch keine Umsetzung festgestellt werden. Das eingesetzte Edukt wurde nach Aufarbeitung der Reaktion nahezu unverändert zurückgewonnen. Entweder hat die Base LiTMP das 1,2,3-Triazin **150b** nicht deprotoniert oder die deprotonierte Form hat unter diesen Bedingungen nicht in einer intramolekularen Cyclisierung abreagiert. Letzteres erscheint möglich, da üblicherweise hohe Temperaturen zur Esterkondensation notwendig sind^[94]. Durch die Hydrolyse bei der Aufarbeitung konnte dann die wieder protonierte Form zurückgewonnen werden.

7.7 Zusammenfassung Synthese und Reaktionen von alkylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen **121**

Durch die Verwendung von *Meerwein-Salzen* als Alkylierungsreagentien gelang die Darstellung von bisher unbekannten 1,2,3-Triaziniumsalzen **121**. Die Addition erfolgt dabei regioselektiv an *N*-2 des 1,2,3-Triazinrings. Dies wurde hier erstmals durch ^{15}N -NMR Spektroskopie zweifelsfrei bewiesen.

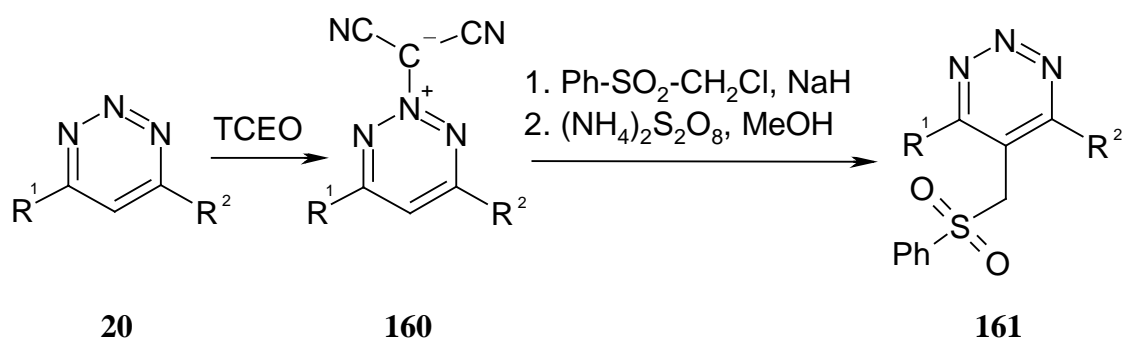
1,2,3-Triaziniumsalze **121** sind starke Elektrophile und reagieren mit schwachen Nukleophilen regioselektiv an der aktivierten C-5 Position zu heterocyclisch substituierten 1,2,3-Triazinen **125a-n**. Wie erwartet, findet keine Rearomatisierung zum 4,5-disubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalz **138** statt. Dies deckt sich mit den Erwartungen an sehr elektronenarme Heterocyclen^[32].

Durch die Verwendung von C,H-aciden Substanzen gelang die Darstellung von funktionalisierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **134a-m** in zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten.

8 Darstellung und Reaktionen von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden **158**

8.1 Allgemeines

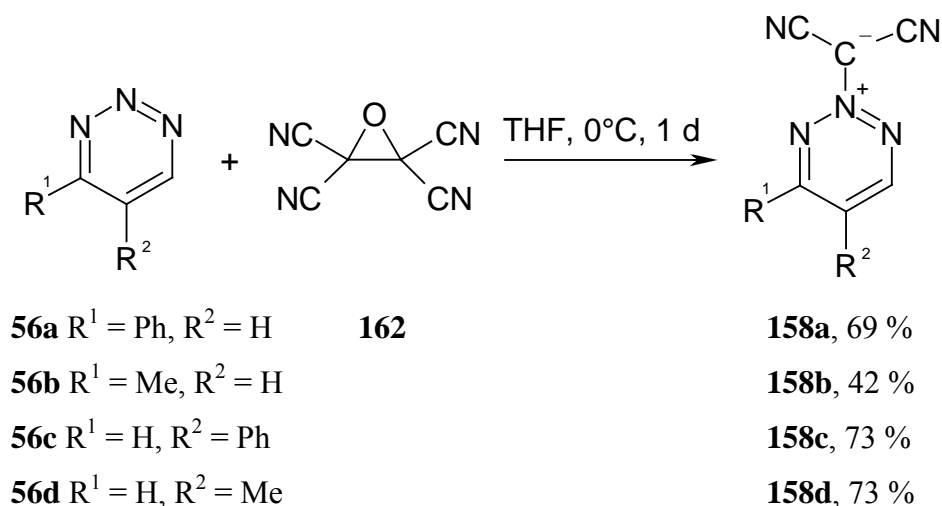
Eine weitere Alternative zur Alkylierung an den Ringstickstoffatomen besteht in der Darstellung von 2-Dicyanomethylyliden **158**. Dies wurde von Ohsawa bereits an 4,6-disubstituierten 1,2,3-Triazinen **20** erfolgreich für die *vicarious nucleophilic substitution* (VNS)^[95] mit Chlormethansulfonylbenzol (**159**) angewendet^[28, 29, 70].



Es sollte untersucht werden, ob sich diese Aktivierung auf monosubstituierte 1,2,3-Triazine **56** übertragen läßt und ob derart aktivierte 1,2,3-Triazine **158** auch als Elektrophile mit schwachen Nukleophilen reagieren können.

8.2 Darstellung von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden **158**

Durch die Umsetzung der 1,2,3-Triazine **56** mit Tetracyanoethylenoxid (TCEO, **162**) konnten die vier, bisher nicht in der Literatur beschriebenen, Vertreter der 2-Dicyanomethylylide **158** dargestellt werden.



Die Position der Addition konnte spektroskopisch nicht aufgeklärt werden. Die Analogie zur Ethylierung läßt aber den Rückschluß zu, daß auch die Dicyanomethylylide **158** ausschließlich als 2-substituierte 1,2,3-Triazine vorliegen. Im EI-Massenspektrum ist kein $[M^+ - 28]$ Peak zu sehen, welcher auf eine *N*-1 oder *N*-3 Substitution hinweisen würde.

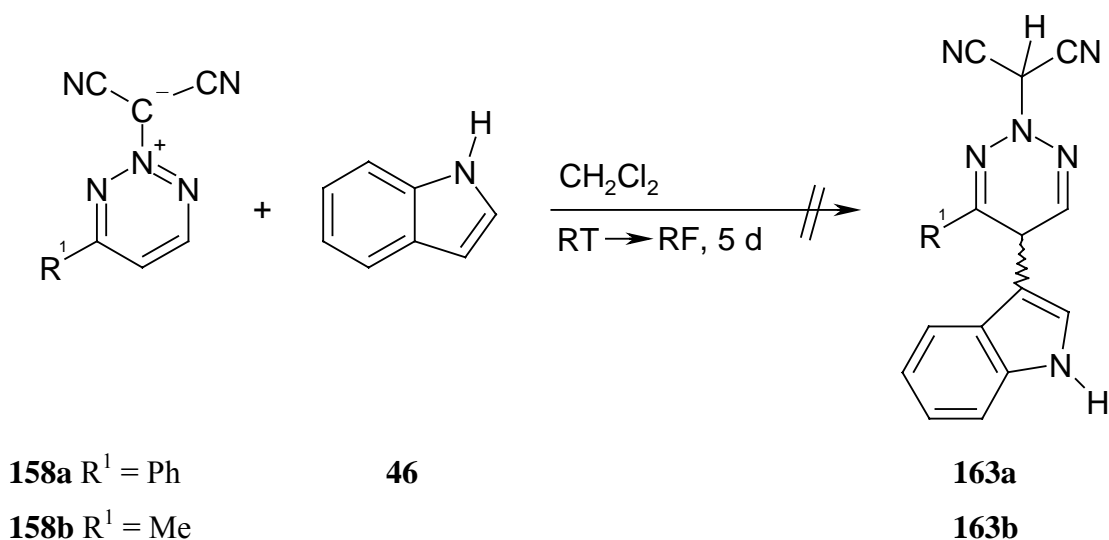
Die NMR-Signale der 1,2,3-Triazinprotonen und -kohlenstoffatome liegen, verglichen mit den unsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56**, bei geringfügig höherem Feld. Die IR-Spektren zeigen deutliche $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$. Von allen neu dargestellten Yliden **158** wurden korrekte hochaufgelöste Massenspektren (EI) erhalten.

Eine analoge Umsetzung mit dem 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e** $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$, $R^2 = \text{H}$) scheiterte. Auch hier ist das 1,2,3-Triazinringsystem zu elektronenarm, um eine weitere Addition an *N*-2 zu einem 1,2,3-Triaziniumsalz **158** einzugehen.

8.3 Umsetzungen der 2-Dicyanomethylylide **158** mit Nukleophilen

Da die Position der Addition analog zur Ethylierung an *N*-2 stattfindet, wurden die 5-Phenyl- und 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylide (**158c,d**) nicht in den folgenden Umsetzungen eingesetzt.

Bei Reaktionen der 4-substituierten Ylide **158a,b** mit Indol (**46**) zeigte sich auch nach längerem Erhitzen keine Umsetzung.

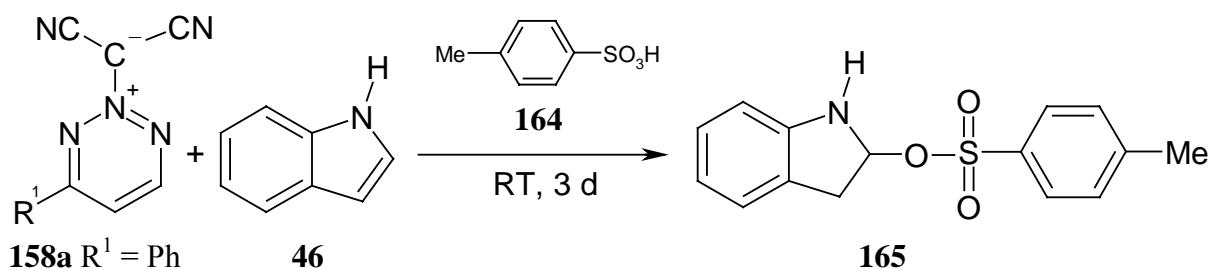


Analog zu den bei Umsetzungen mit *N*-Oxiden erhaltenen Ergebnissen, konnten die eingesetzten Edukte quantitativ zurück gewonnen werden. Das Ylidsystem **158** scheint, wie die *N*-Oxide, zu wenig reaktiv zu sein, um mit schwachen Nukleophilen zu reagieren.

8.4 Umsetzungen unter Säurekatalyse

Um das Ylidsystem **158** reaktiver gegenüber schwachen C-Nukleophilen zu machen, wurde versucht, die Dicyanomethylgruppe durch Säuren, welche das 1,2,3-Triazinsystem möglichst wenig angreifen, zu protonieren.

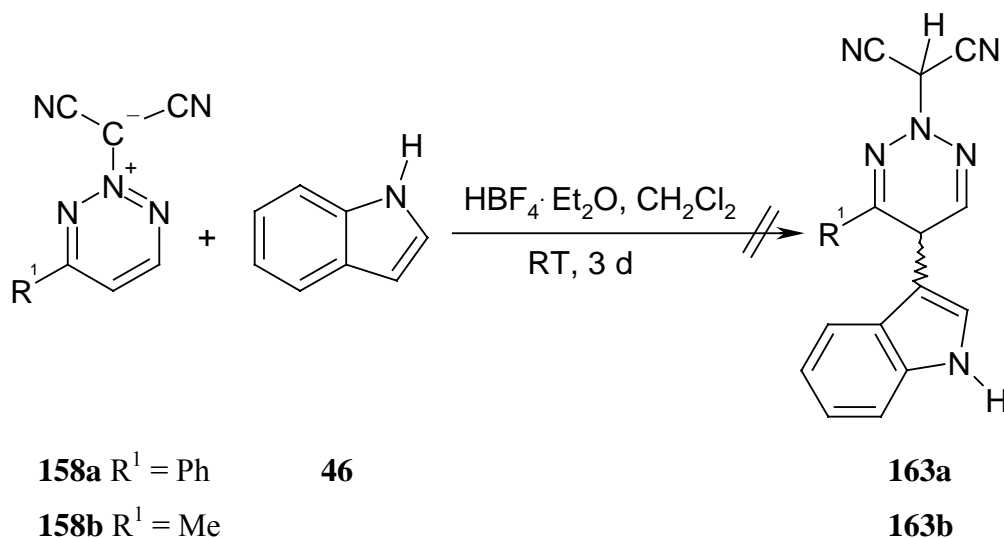
Das 1,2,3-Triazinium-2-ylid **158a** wurde mit Indol (**46**) vorgelegt und mit fester, frisch umkristallisierter *para*-Toluolsulfonsäure (**164**) versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden, welcher isoliert und spektroskopisch untersucht wurde. Es zeigte sich jedoch, daß nicht das Ylid **158a** protoniert wurde, sondern Indol (**46**) zu dem bisher noch nicht beschriebenen Toluol-4-sulfonsäure-(2,3-dihydro-indol-2-yl)-ester (**165**) reagiert hat. Das Ylid **158a** konnte quantitativ zurückgewonnen werden.



Erklärbar ist dieses Produkt erneut durch die Protonierung des Indols (**46**) an C-3 und anschließend erfolgtem nukleophilen Angriff des Sulfonats an C-2.

Auch bei einer direkten Umsetzung des Ylids **158a** mit *para*-Toluolsulfonsäure (**164**) zeigte sich keine Reaktion.

Weitere Umsetzungen mit Tetrafluorborwasserstoffsäure unter Rückflussbedingungen lieferten ähnliche Ergebnisse. Das Ylid **158a,b** konnte unverändert zurückgewonnen werden und wird auch bei einem großen Überschuß an Säure nicht protoniert oder zersetzt.



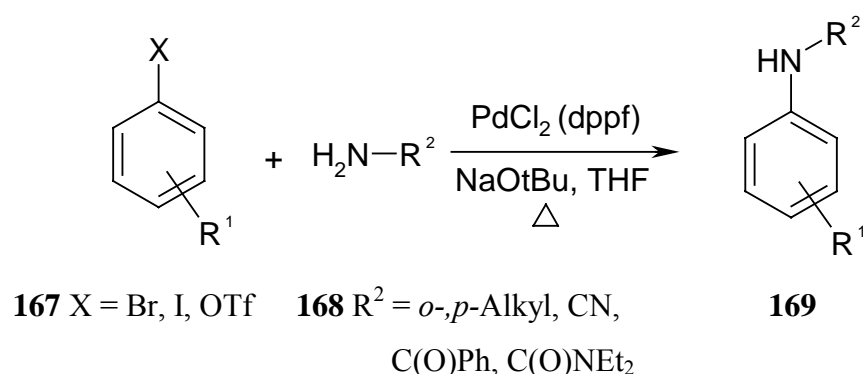
Die dargestellten 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylide **158** zeichnen sich durch eine sehr geringe chemische Reaktivität aus und wurden nicht für weitere nukleophile Substitutionen eingesetzt.

9 Darstellung und Reaktionen von *N*-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen **166**

9.1 Allgemeines

Eine bisher noch nicht in S_N^H -Reaktionen eingesetzte Möglichkeit der Aktivierung von Heterocyclen besteht in der Phenylierung am heterocyclischen Ringstickstoffatom.

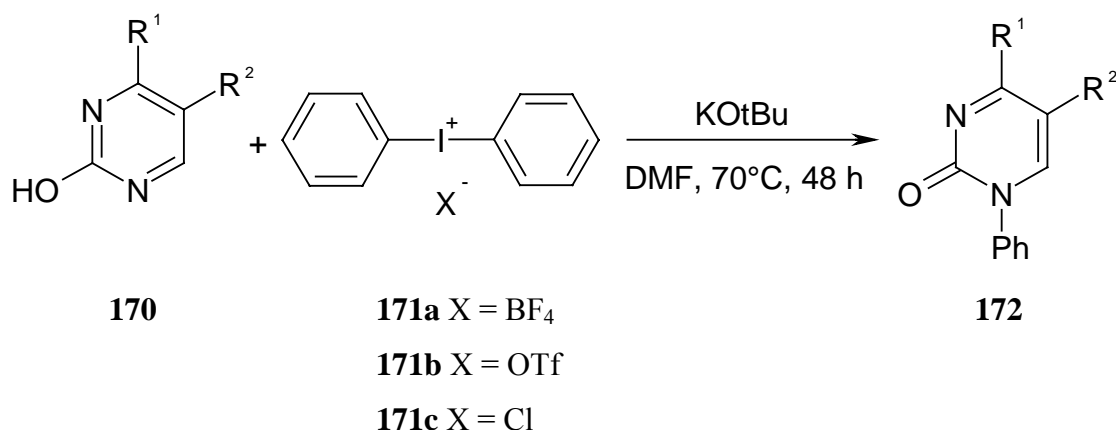
Arylierungsreaktionen am Stickstoff waren bisher nur durch Variationen der klassischen *Ullmann*-Kopplung^[96], der *Buchwald-Hartwig* Kreuzkopplung^[97], oder durch gezielte nukleophile Substitutionen von Arylderivaten möglich^[98].



Schema 17: *Buchwald-Hartwig* Kreuzkopplung

Synthetisch war man dabei auf die Verwendung von primären oder sekundären Aminen beschränkt, so dass eine direkte Phenylierung eines gesättigten heterocyclischen Systems nicht möglich war.

In den letzten Jahren wurden hypervalente Iodoniumsalze intensiv erforscht und einem breiten Anwendungsspektrum zugeführt^[99, 100]. Durch die Verwendung von Diphenyliodoniumsalzen **171** gelang Benneche^[100c] die Arylierung von Pyrimidinonen **170**.

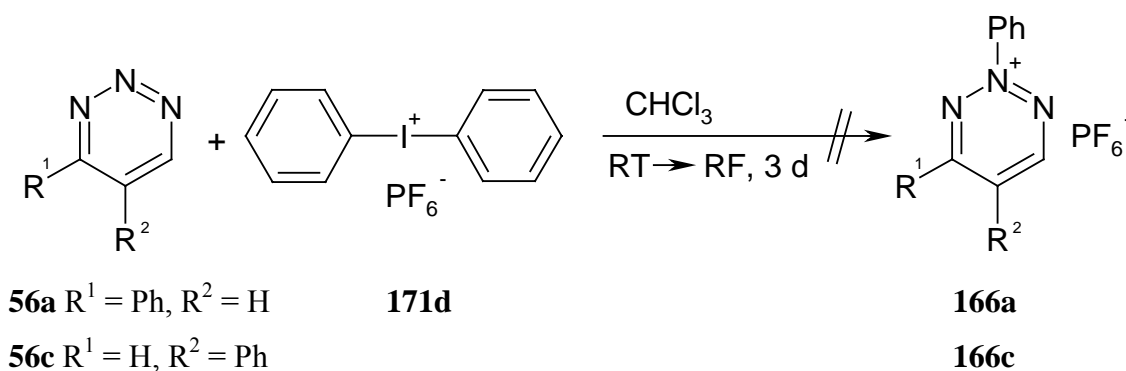


Dabei wurde unter anderem auch eine *N*-Phenylierung zum *N*-Phenyl-pyrimidinon **172** beobachtet.

Wenn diese Reaktion auf 1,2,3-Triazine **56** übertragbar ist, dann wäre die Darstellung von *N*-phenylsubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalzen **166** möglich. Durch die Verwendung von Diphenyliodoniumtetrafluoroboraten (**171a**) bzw. Diphenyliodoniumhexafluorophosphaten (**171d**) würde ein nicht nukleophiles Anion zur Verfügung gestellt werden, welches die Isolierung von entsprechenden Salzen **166** möglich machen sollte.

9.2 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (171d)

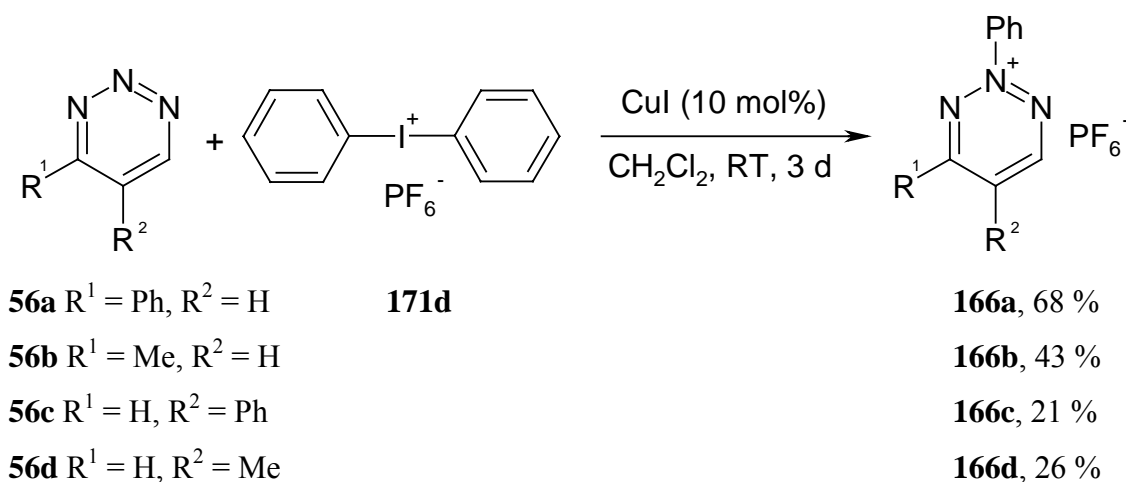
In der Literatur werden verschiedene Phenylierungen an Stickstoff- oder Sauerstoffatomen durch hypervalente Iodoniumsalze **171** beschrieben. Meist sind dazu hohe Temperaturen, aktivierende Basen oder Lichteinwirkung notwendig^[99]. Da 1,2,3-Triazine **56** gegenüber Basen und intensiver Lichteinwirkung nicht stabil sind, wurden Umsetzungen bei erhöhten Temperaturen untersucht. Bei der Wahl des Lösungsmittels ist man insofern eingeschränkt, als das sich bildende *N*-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalz **166** möglichst aus der Reaktionsmischung kristallisieren sollte. Kristallisiert das 1,2,3-Triaziniumsalz nicht, so waren bisher keinerlei Folgereaktionen möglich (siehe Kapitel 4.4.2.3 und 7.5.2).



Bei Umsetzungen in Chloroform, welches sich bei den bisher durchgeführten Darstellungen als ideales Lösungsmittel für die Kristallisation der 1,2,3-Triaziniums Salze **121** und **99** erwies, konnte auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Die Reaktionstemperatur ist auch für die Spaltung des Diphenyliodoniums Salzes **171d** zu niedrig, da bei der Aufarbeitung kein Iodbenzol (**173**) gefunden werden konnte.

9.3 Darstellung von 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphaten **166**

Kang beschreibt in einer Veröffentlichung die Arylierung von sekundären Aminen bei Raumtemperatur unter Kupfer(I)iodidkatalyse^[101]. Da hier eine Arylierung unter milden Bedingungen gelingt, wurde diese Methode für die Phenylierung von 1,2,3-Triazinen **56** verwendet.



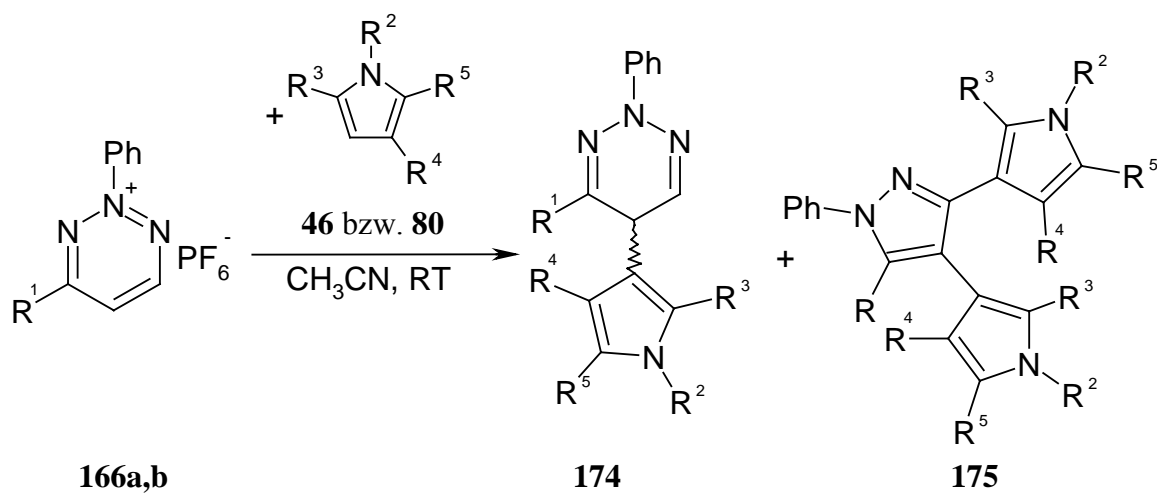
Bereits kurz nach Zugabe des Kupferkatalysators zur Lösung aus 1,2,3-Triazin **56** und Diphenyliodoniumsalz **171d** ist die Bildung eines Feststoffs zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion wurde dieser Feststoff isoliert und spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass es sich jeweils um das gewünschte 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalz **166** handelt.

In den IR-Spektren ist die intensive $\nu(\text{P-F})$ Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 837 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die FD-Massenspektren liefern die gesuchten $[\text{K}^+]$ und $[\text{M}+\text{K}^+]$ -Peaks und es konnte jeweils eine Elementaranalyse erhalten werden, welche die erwartete Zusammensetzung bestätigt.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen deuten erneut auf eine ausschließliche Substitution an *N*-2 des 1,2,3-Triazinrings **56** hin. In den NOESY Spektren wurden keine Wechselwirkungen zwischen *N*-Phenyl- und 4-Phenylsubstituenten bzw. 6-H des 1,2,3-Triazinrings festgestellt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der dargestellten 1,2,3-Triaziniumsalze **166** konnten keine ^{15}N -NMR Spektren aufgenommen werden. In Analogie zu den bisher erhaltenen Ergebnissen, ist aber eine Phenylierung an den Stickstoffatomen *N*-1 und *N*-3 auszuschließen.

9.4 Darstellung von 4,5-disubstituierten 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazinen **174**

Die dargestellten 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalze **166** wurden in exemplarischen Reaktionen mit den schwachen C-Nukleophilen umgesetzt, die sich bei Umsetzungen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121** als die reaktivsten erwiesen haben.



	RK-Zeit	Nukleophil	Produkt 174 , Ausbeute					
			R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	%
166a	16 h		Ph	Me	H	H	H	23
		80b						
166b	16 h		Me	Me	H	H	H	21
		80b						
166a	3 d		Ph	H	Me	Ar		15
		46b						
166b	5 d		Me	H	H	Ar		16
		46a						

Tab. 9: Übersicht über dargestellte 4,5-disubstituierte 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazine **174**.

Wie bei den Umsetzungen der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** gelang die Isolierung der gewünschten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **174** in ausreichenden Ausbeuten. Erneut findet keine Rearomatisierung zum 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalz **176** statt. Das 1,2,3-Triazinsystem erweist sich auch hier als zu elektronenarm, um eine vollständige $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -Reaktion einzugehen.

Die gefundenen Substanzen **174** treten als Öle auf und liefern die gesuchten Molekülpeaks im EI-Massenspektrum, auch konnten korrekte hochaufgelöste Massen erhalten werden.

Im ^1H -NMR erkennt man erneut die charakteristischen 3J Kopplungen zwischen 5-H und 6-H, die sich hier allerdings nicht charakteristisch zwischen 4-Phenyl und 4-Methylsubstituenten unterscheiden und jeweils auf einen nicht mehr planaren Ring hinweisen.

Das von den 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121** bekannte Pyrazol **175** konnte nur im Fall der Umsetzung von 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166b**) mit Indol (**46a**) beobachtet werden. Auch hier findet wieder die Eliminierung von Ammoniak in Form des Ammoniumsalzes statt, welches durch einen *Mikrogaskammer*-Test nachgewiesen wurde.

9.5 Zusammenfassung Synthese und Reaktionen von phenylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen **166**

Durch die Verwendung von Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**) unter Kupfer(I)iodidkatalyse gelang erstmals die Phenylierung eines ungesättigten Heterocyclus und die Isolierung von phenylierten heterocyclischen Salzen.

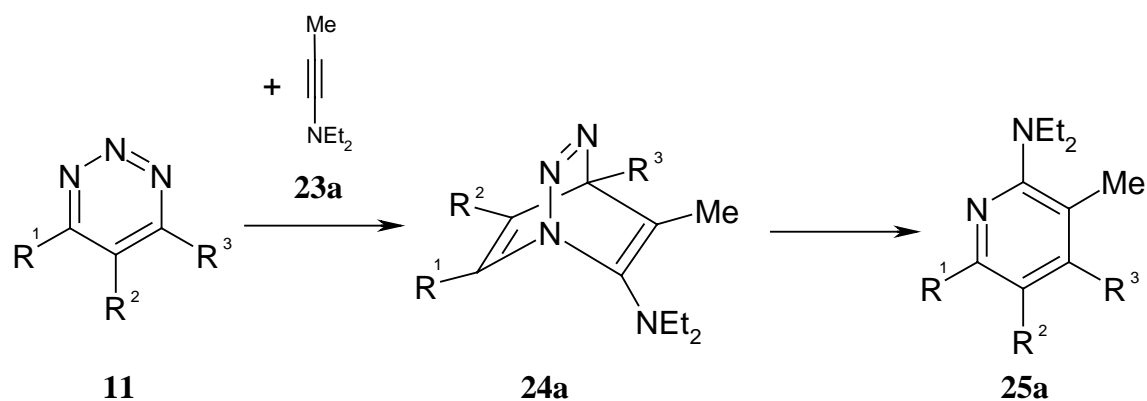
Die dargestellten 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalze **166** reagieren mit schwachen C-Nukleophilen, analog zu den 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121**, zu den erwarteten 2,5-Dihydroaddukten **174**. Die ausbleibende Rearomatisierung stellte eine weitere Unterstützung der Vorhersagen für $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$ -Reaktionen bei elektronenarmen Heterocyclen dar^[32].

10 *Diels-Alder* Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen

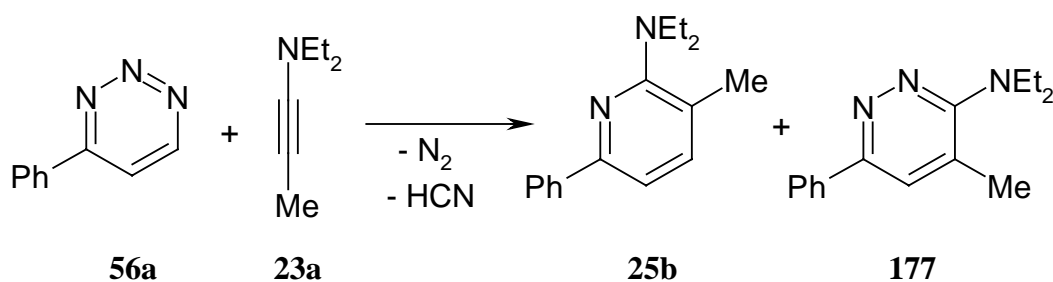
10.1 Allgemeines

1,2,3-Triazine können aufgrund ihres elektronenarmen Charakters als Diene in Hetero-*Diels-Alder* Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf eingesetzt werden. Durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten in das Dien wird das LUMO energetisch abgesenkt und damit eine *Diels-Alder* Reaktion mit inversem Elektronenbedarf erleichtert^[102]. In Heterocyclen übernimmt der Ersatz von Methineinheiten durch Stickstoffatome die elektronenziehende Wirkung von Substituenten^[103] und aktiviert so besonders 1,2,4- und 1,2,3-Triazine **2**, **3** für derartige Cycloadditionen^[4, 5].

Untersuchungen an zweifach sowie dreifach substituierten 1,2,3-Triazinen **11**, **20** wurden bereits von Neunhoeffer^[11] und Sugita^[104] durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß der Angriff des Dienophils an N-1/C-4 oder N-3/C-6 statt findet.

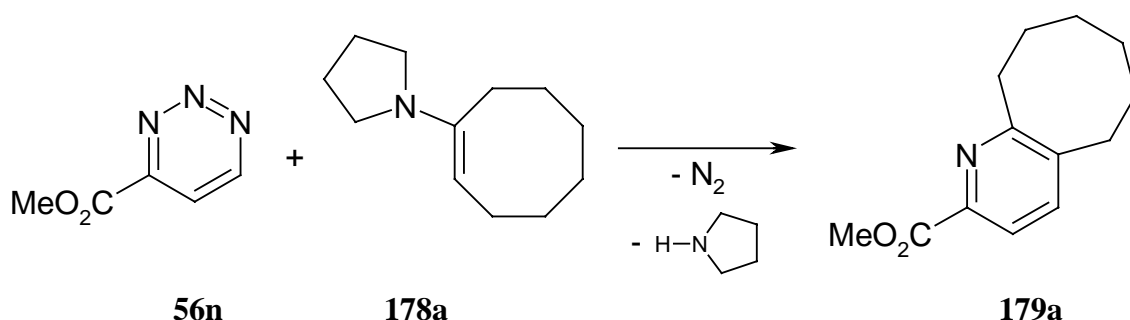


Ohsawa^[25] berichtet bei Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) mit dem *N,N*-Diethylpropynylamin (**23a**) über die Bildung von Pyridazinen **177**.

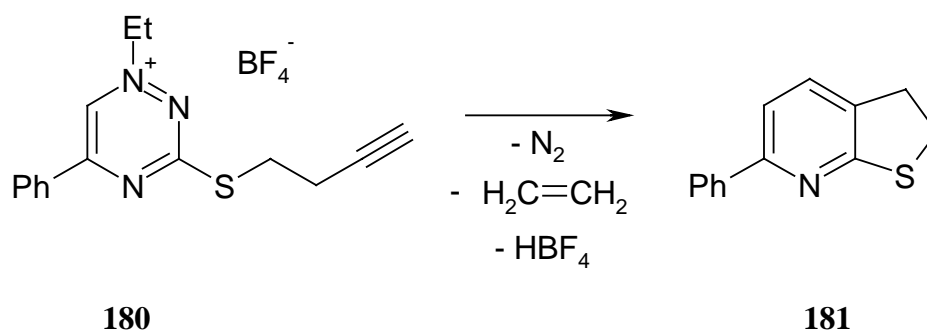


Bei der Bildung des Produktes **177** hat der Angriff des Dienophils an *N*-2/C-5 des 1,2,3-Triazins **56** statt gefunden und zur Eliminierung von Blausäure geführt. Ohsawa begründet dies durch eine Orbitalkoeffizienten gesteuerte Cycloaddition, da C-4/C-6 partiell positiv geladen sind und die Orbitalkoeffizienten an C-5/N-2 daher am größten sind^[25].

Dieses Ergebnis konnte von R. Bopp^[16, 57] bei Umsetzungen von Akzeptorsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56n** mit Enaminen **178a** nicht bestätigt werden. Lediglich die Reaktion an *N*-3/C-6 sowie *N*-1/C-4 wurde beobachtet.



In jüngerer Vergangenheit wurde von Charushin die Reaktivität von 1,2,4-Triaziniumsalzen **180** in intramolekularen *Diels-Alder* Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf untersucht^[105, 106].

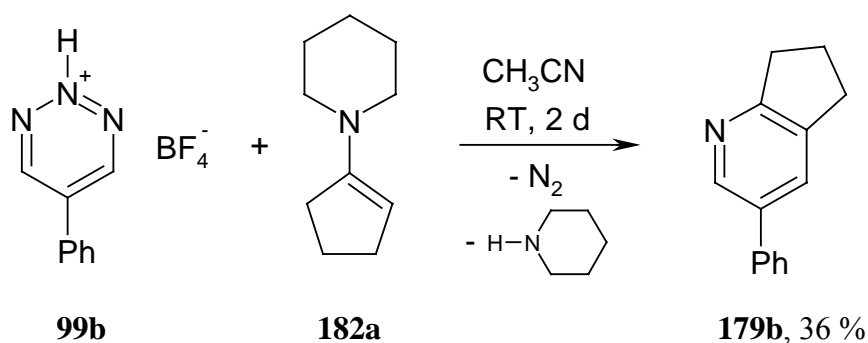


Dabei zeigte sich, daß durch die Aktivierung des 1,2,4-Triazinringsystems **180** eine wesentlich mildere Reaktion bei gleichbleibenden bis besseren Ausbeuten möglich ist. Die vorangehende Alkylierung stellt keinen großen experimentellen Aufwand dar und erleichtert obige Cyclisierung.

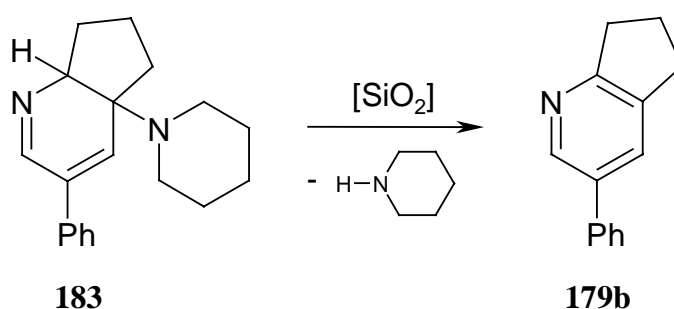
Es stellte sich nun die Frage, ob die dargestellten *N*-Hydro- oder *N*-Alkyl-1,2,3-triaziniumsalze **99**, **121**, analog zu den unaktivierten 1,2,3-Triazinen **56**, auch *Diels-Alder* Reaktionen eingehen. Weiterhin soll untersucht werden, an welcher Position die Dienophile das 1,2,3-Triaziniumsalzringsystem angreifen. Als Dienophile sollen dabei elektronenreiche Verbindungen eingesetzt werden, da deren HOMO energetisch höher liegt und die zu überwindende LUMO (Dien) / HOMO (Dienophil) Lücke verkleinert.

10.2 *Diels-Alder* Reaktionen mit *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumsalzen **99**

Zunächst wurden die dargestellten *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate **99a,b** mit Enaminen **182** in absolutiertem Acetonitril umgesetzt.



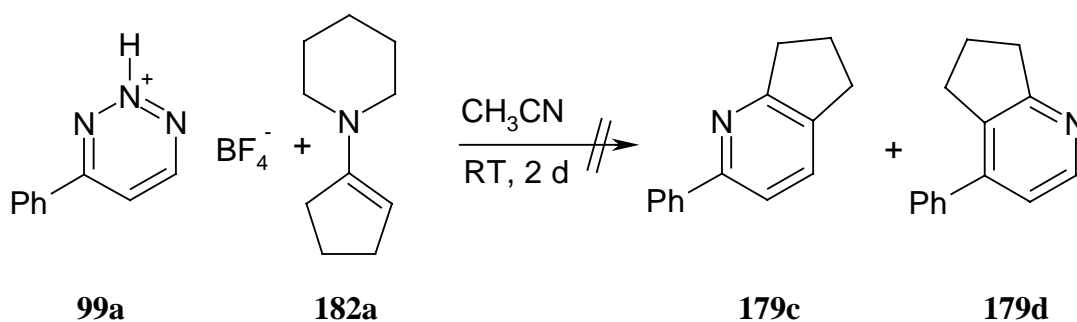
Bei der Reaktion des 5-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzes **99b** mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-pyrrolidin (**182a**) konnte dünnschichtchromatographisch nach 2 d bei Raumtemperatur die Bildung von drei neuen Produkten beobachtet werden. Isoliert wurde jedoch nur das erwartete 3-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindin (**179b**) sowie 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 24 %). Der dritte Produktfleck wurde nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht wieder gefunden. Vermutlich handelte es sich dabei um das primär gebildete 3-Phenyl-4a-(piperidin-1-yl)-5,6,7,7a-tetrahydro-4a*H*-[1]pyrindin (**183**), welches auf Silicagel zum Produkt **179b** gespalten wurde.



Diese Reaktion ist bekannt und wurde bei vielen *Diels-Alder*-Reaktionen von 1,2,4- und 1,2,3-Triazinen **2**, **3** beobachtet^[107-109].

Ein Produkt, welches auf einen *N*-2/*C*-5 Angriff des Dienophils hinweisen würde, wurde nicht gefunden.

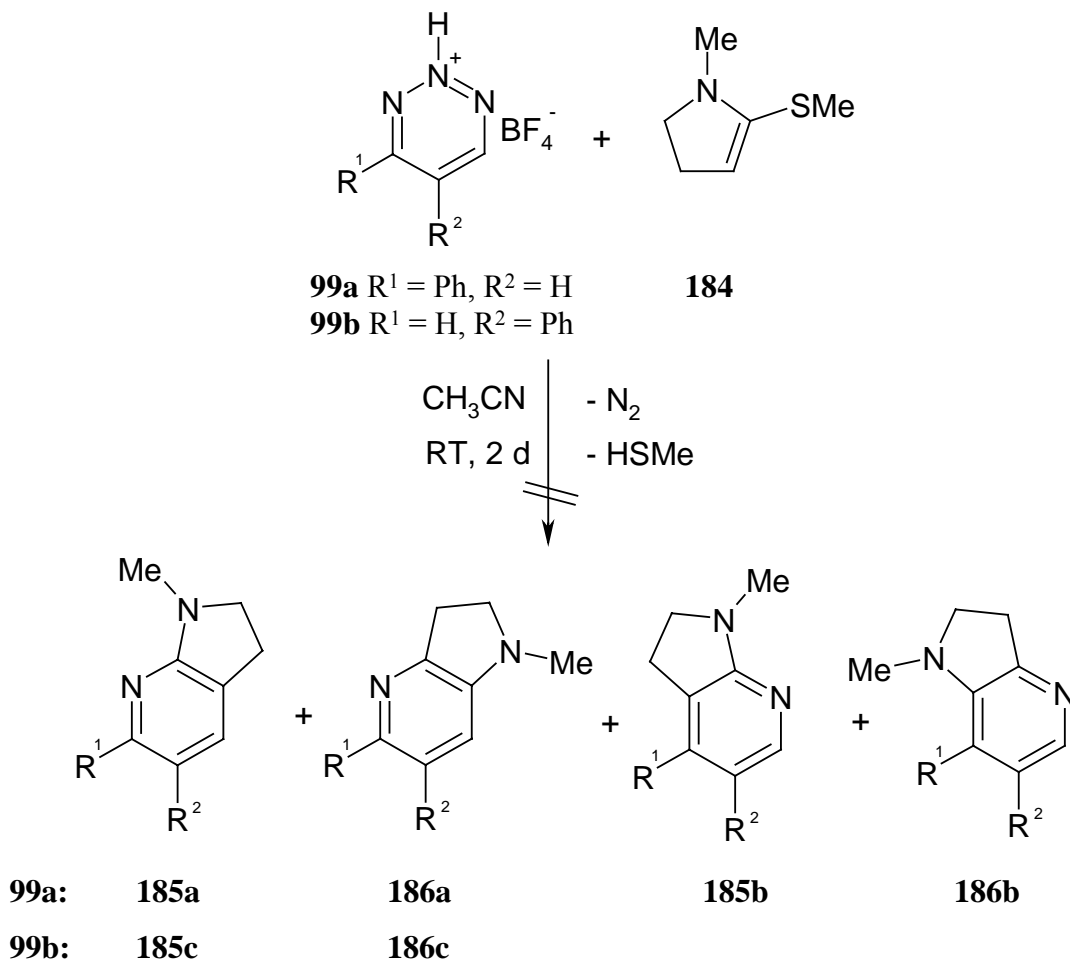
Bei einer analog durchgeführten Umsetzung des 4-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzes **99a** mit dem Enamin **182a** wurden die erwarteten Produkte **179c,d** nicht gefunden. Statt dessen konnte lediglich das deprotonierte 1,2,3-Triazin **56a** isoliert werden.



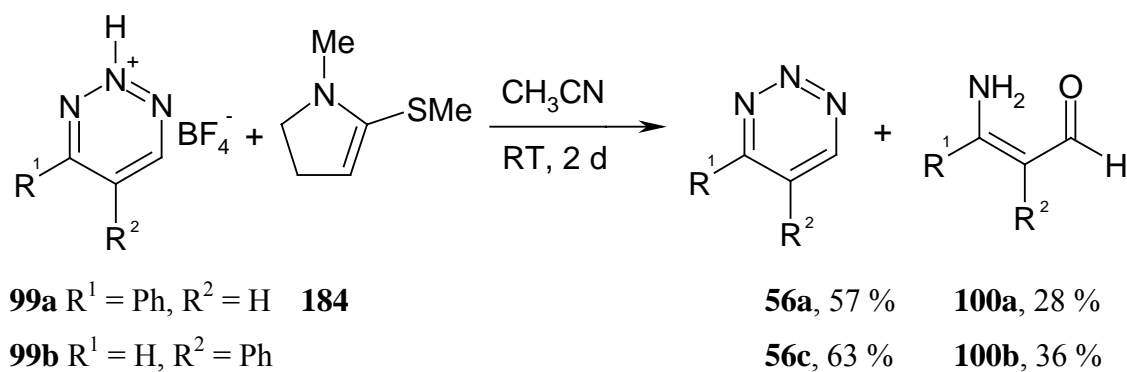
Im Gegensatz zur Umsetzung mit dem 1,2,3-Triaziniumsalz **99b** war hier nach Zugabe des Enamins **182a** keine Gasentwicklung zu beobachten. Durch das basische Enamin **182a** kam es zur Deprotonierung des 1,2,3-Triaziniumsalzes **99a**, welches unter den gegebenen Bedingungen nicht reaktiv genug ist, um im Sinne einer *Diels-Alder* Reaktion zu reagieren.

Warum das 5-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalz **99b** unter gleichen Bedingungen nur zu 24 % deprotoniert wurde, ist nur schwer erklärbar.

Bei Umsetzungen der 1,2,3-Triaziniumsalze **99a,b** mit Keten-*S,N*-acetalen **184**^[109] konnten die erwarteten Produkte, trotz beobachteter Gasentwicklung, in keinem Fall isoliert werden.



Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Silicagel erhielten wir jeweils nur das deprotonierte 1,2,3-Triazin **56a,c** sowie die bereits bekannten Aminoaldehyde **100a,b**.



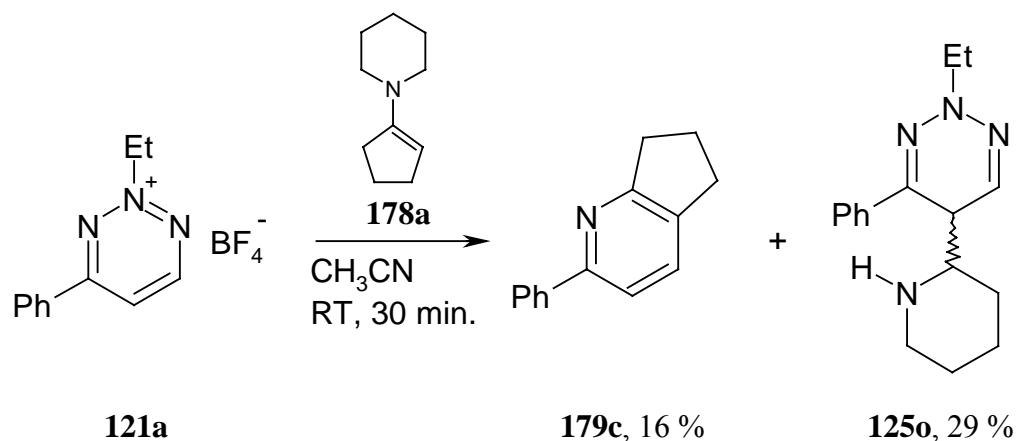
Da die verwendeten Dienophile basische Eigenschaften aufweisen und die Deprotonierung des eingesetzten 1,2,3-Triaziniumsalzes **99** immer in Konkurrenz zu der gewünschten *Diels-Alder* Reaktion steht, wurde auf weitere Umsetzungen verzichtet.

10.3 *Diels-Alder* Reaktionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121**

10.3.1 Umsetzungen mit Enaminen **182**

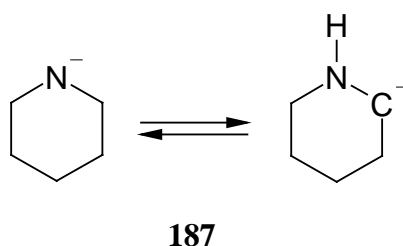
Analog zu den Reaktionen der *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumsalze **99** wurden die 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** mit Enaminen **182** umgesetzt. Erwartet wurde eine inverse *Diels-Alder* Reaktion an *N*-3/*C*-6 mit sich anschließender *Retro-Diels-Alder* Reaktion und der Eliminierung von Stickstoff und Ethylen.

Bei der Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**) zeigte sich sofort nach Zugabe des Dienophils eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung sowie dünnschichtchromatographisch die Bildung von drei neuen Produkten.



(H,H)-NOESY Spektrum zeigen sich keine räumlichen Kopplungen zwischen dem Phenylrest des Pyridins **179c** und einer der Methylengruppen.

Die Bildung des 2'-Piperidino-substituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazins **125o** lässt sich durch einen erfolgten nukleophilen Angriffs des Piperidinumanions an C-5 erklären. In Lösung kommt es nach erfolgte Cycloaddition zur Eliminierung von Stickstoff, Ethylen und zur Rearomatisierung des Pyridinsystems. Dabei kann auch zunächst ein Piperidinumanion abgespalten werden, welches sofort als Nukleophil das vorliegende Salz **121a** angreift.



Die ^1H -NMR Spektren des 2,5-Dihydro-1,2,3-triazins **125o** zeigen das bereits bekannte Kopplungsmuster. 5-H liegt als doppeltes Dublett mit den Kopplungskonstanten $^3J_{5,6} = 4.7 \text{ Hz}$ und $^3J_{5,2'} = 10.9 \text{ Hz}$ vor. Weiterhin werden nur neun Protonen im aliphatischen Bereich beobachtet, wobei das am stärksten tieffeldverschobene Proton $\delta_{\text{H}} = 2.28$ laut (H,H)-COSY Spektrum in Nachbarschaft zu 5-H liegt. Die Substitution ist also an der 2-Position des Piperidinumanions erfolgt.

Das Massenspektrum liefert mit $m/z = 270$ den erwarteten Molekülpeak.

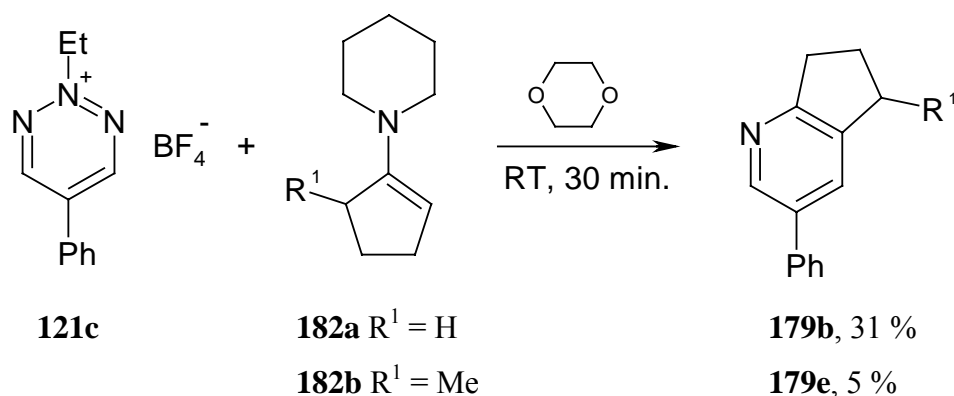
Die Variation des Lösungsmittels liefert lediglich ein anderes Produktverhältnis. In Dichlormethan wurde das Pyridinderivat **179c** nur in 12 %, das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125o** in 16 % Ausbeute erhalten.

In einer Suspension aus dem 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** in Dioxan wurde trotz beobachteter Gasentwicklung kein erwünschtes Produkt **179c** erhalten.

Das 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumsalz **121b** reagiert bereits bei 0°C heftig unter Gasentwicklung mit Enaminen **182**. Nach wenigen Minuten ist das Edukt vollständig umgesetzt und aus dem komplexen Produktgemisch lässt sich das erwartete

Pyrindinderivat **179** nur in Spuren $< 1\%$ isolieren. Die isolierten Substanzmengen waren nicht ausreichend um eine vollständige Charakterisierung zu ermöglichen.

2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat **121c** setzt sich mit den Enaminen **182a,b** in Dioxan bei Raumtemperatur zu den Pyrindinderivaten **179** um.



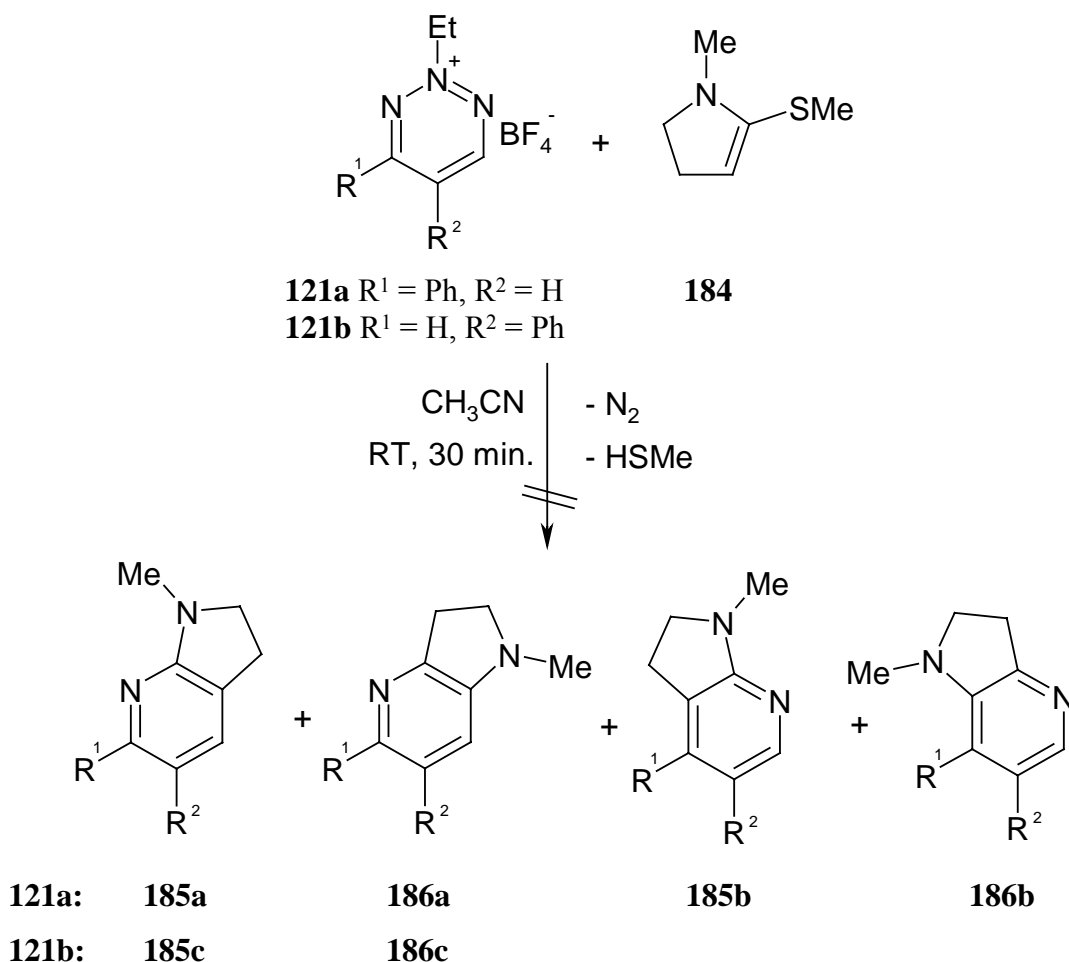
Neben den erwarteten Produkten **179** wurden lediglich nicht charakterisierbare Produktgemische erhalten. Da die Position C-5 des 1,2,3-Triaziniums Salzes **121c** blockiert ist, kommt es hier nicht zu einem nukleophilen Angriff des Piperidiniumanions. Im Falle des *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidins (**182a**) führt dies im Vergleich zu den Umsetzungen der 4-phenylsubstituierten 1,2,3-Triaziniums Salze **121a** zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung an Pyrindinderivat **179b**.

Diels-Alder Reaktionen mit *N*-(5-Methyl-cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182b**) liefern nur eines der beiden möglichen Isomeren **179e**. Die Position der Methylgruppe konnte durch (H,H)-NOESY-NMR Untersuchungen aufgeklärt werden: Im (H,H)-NOESY NMR Spektrum der Verbindung **179e** zeigt sich eine Kopplung zwischen dem Methylrest und einem aromatischen Proton bei $\delta_{\text{H}} = 7.14$. Das 4-phenylsubstituierte 1,2,3-Triaziniums Salz **121a** reagiert mit dem Enamin **182b** nur zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch.

2-Ethyl-5-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate (**121d**) reagieren auch bei 0°C in Dioxan heftig unter Gasentwicklung zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden können.

10.3.2 Umsetzungen mit dem Keten-*S,N*-acetal **184**

Bei verschiedenen Umsetzungen der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121a,c** mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (**184**) konnten die gewünschten Pyrrolopyridinderivate **185**, **186** nur in Spuren erhalten werden.



Der erwartete Molekülpeak m/z $[\text{M}^+] = 210$ konnte bei allen Umsetzungen in den isolierten Produkten nachgewiesen werden, die erhaltenen ^1H -NMR Spektren zeigen jedoch das Vorhandensein von zahlreichen Nebenprodukten an, so daß man nicht von definierten Reaktionsprodukten sprechen kann.

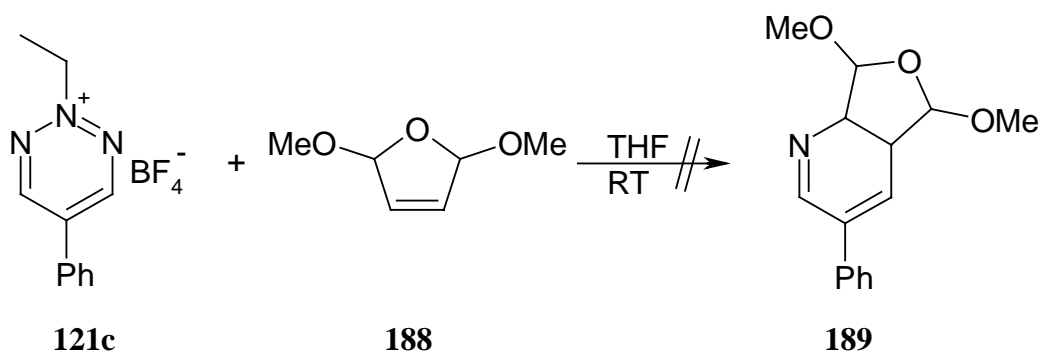
Folgende Reaktionsbedingungen wurden für obige Umsetzung verwendet. Dabei kam es auch bei 0°C zu einer heftigen Reaktion.

- abs. CH₃CN, RT
- abs. CH₃CN, 0°C
- abs. CH₂Cl₂, RT
- abs. Dioxan, RT
- abs. THF, RT
- ohne Lösungsmittel, RT

Obwohl die Umsetzungen mit Keten-*S,N*-acetal **184** bei 1,2,4-Triazinonen **79**^[109] und akzeptorsubstituierten 1,2,3-Triazinen **56**^[57] in guten Ausbeuten zu den entsprechenden *Diels-Alder* Produkten geführt hat, scheitert die Reaktion bei 1,2,3-Triaziniumsalzen **121**. Es kann nur vermutet werden, daß die eingesetzten Salze **121a,c** zu reaktiv für eine definierte *Diels-Alder* Reaktion sind und dass diese von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet wird.

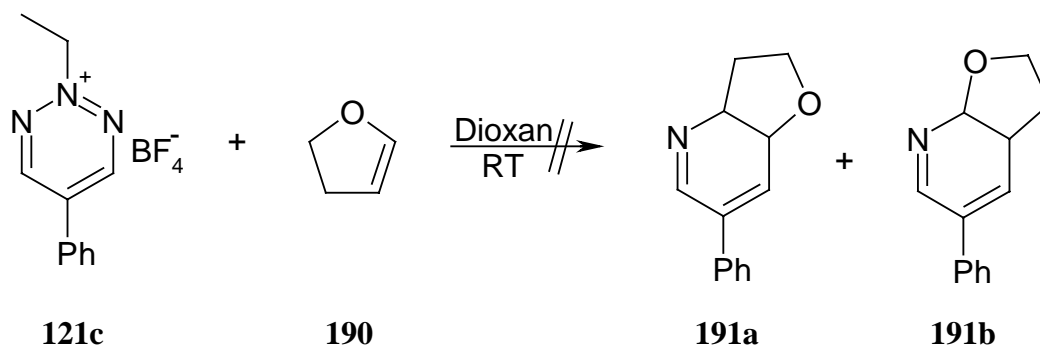
10.3.3 Umsetzungen mit anderen elektronenreichen Dienophilen

Da es bei den Umsetzungen mit Enaminen **182** bzw. dem Keten-*S,N*-acetal **184** zu Problemen durch die Nukleophilie bzw. Basizität der eingesetzten Dienophile kam, sollten noch *Diels-Alder* Reaktionen mit nicht nukleophilen Dienophilen unternommen werden.

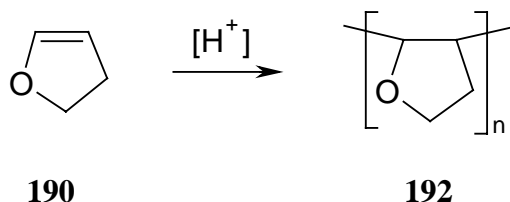


Mit 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (**188**) in THF bei Raumtemperatur kam es auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit zu keiner Umsetzung. Durch Erhöhung der

Temperatur auf Siedetemperatur wurde lediglich eine Umsetzung des eingesetzten Salzes **121c** zu einem komplexen Produktgemisch beobachtet. Das Furan **188** konnte quantitativ zurückgewonnen werden.



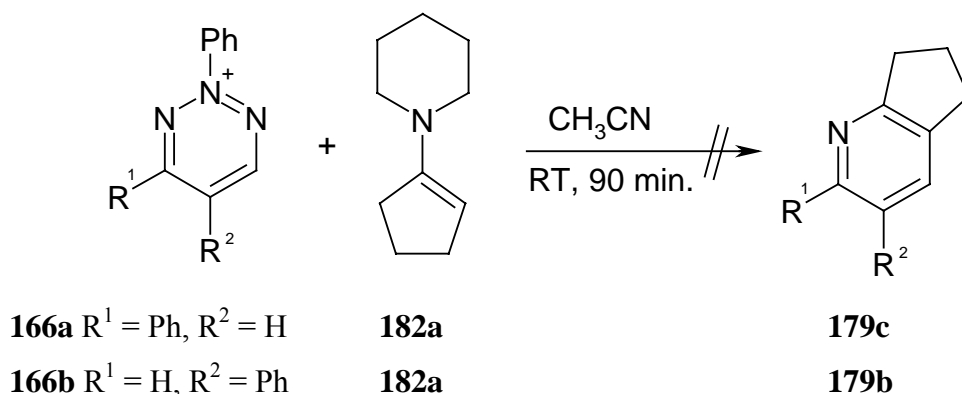
Auch mit 4,5-Dihydrofuran (**190**) konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **191** beobachtet werden. Sofort nach Zugabe des Furans **190** zur Suspension des 1,2,3-Triaziniums Salzes **121c** in Dioxan kam es zu einer vollständigen Polymerisation des 4,5-Dihydrofurans (**190**) durch in Lösung vorhandene Protonen.



Auch mit den verwendeten, nicht nukleophilen elektronenreichen Dienophilen gelingt keine *Diels-Alder* Reaktion mit 1,2,3-Triaziniums Salzen **121**.

10.4 *Diels-Alder* Reaktionen mit 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen **166**

Um zu überprüfen, ob sich die dargestellten 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalze **166a,c** für inverse *Diels-Alder* Reaktionen eignen, wurden Umsetzungen mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**) durchgeführt.



Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Siedetemperatur zeigte sich keinerlei Umsetzung zu den gewünschten Produkten **179**. Die 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalze **166** sind auch bei Reaktionen mit Nukleophilen weniger reaktiv gewesen und werden von dem Enamin **182a** nicht angegriffen.

10.5 Zusammenfassung der *Diels-Alder* Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen

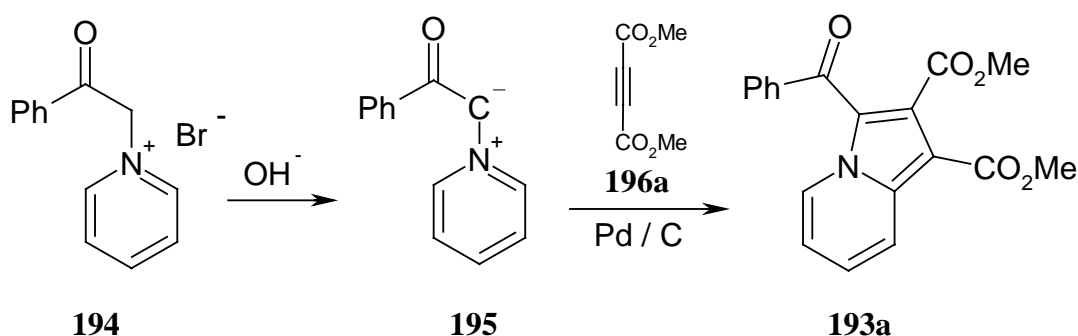
Die 1,2,3-Triaziniumsalze **99**, **121** erwiesen sich, wie von Chupakhin bei 1,2,4-Triazinen beobachtet^[105, 106], als reaktiver gegenüber elektronenreichen Dienophilen als die nicht aktivierten 1,2,3-Triazine **56**. Bereits bei Raumtemperatur kommt es zur Reaktion und es konnten in einigen Fällen die erwarteten Produkte isoliert werden.

Die hohe Reaktivität der dargestellten 1,2,3-Triaziniumsalze **99**, **121** lassen sie aber auch ungeeignet für einen synthetisch sinnvollen Einsatz in *Diels-Alder* Reaktionen erscheinen. Die Reaktion lässt sich kaum steuern und es kommt zu Bildung von zahlreichen Neben- und Folgeprodukten.

11 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen

11.1 Allgemeines

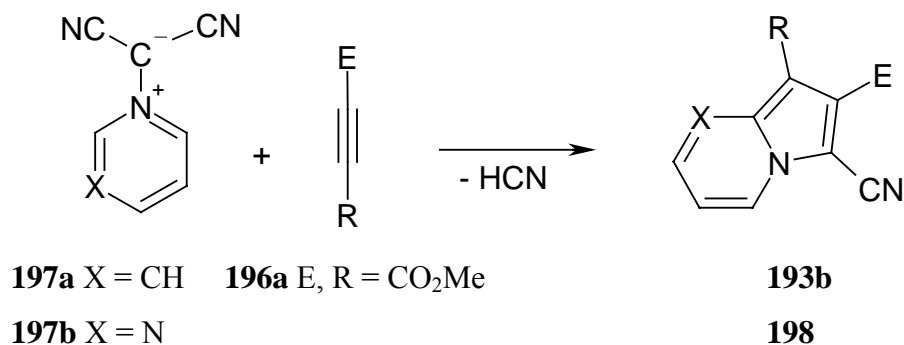
1,3-Dipolare Cycloadditionen dienen als wichtige Synthesemethode zur Darstellung einer Vielzahl von heterocyclischen Verbindungen^[110]. Besonders zur Synthese von Stickstoffverbrückten Heterocyclen, wie Indolizinen **193**^[111], eignen sich 1,3-dipolare Cycloadditionen von heteroaromatischen *N*-Yliden und aktivierten Alkinen.



Bereits 1961 wurde dieses Syntheseprinzip von Boekelheide und Fahrenholtz für die Darstellung des Indolizinderivats **193a** angewendet^[112].

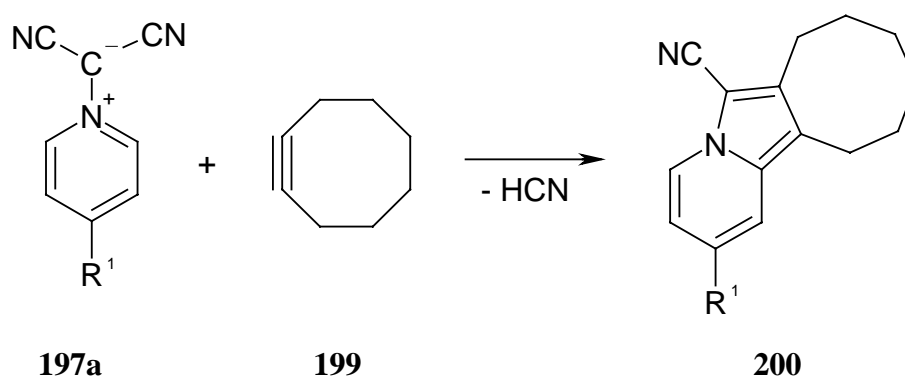
Üblicherweise läuft die 1,3-dipolare Cycloaddition mit elektronenarmen Dipolarophilen als *Dipol-HO* kontrollierte Reaktion ab^[113]. Die HOMO (Dipol) – LUMO (Dipolarophil) Wechselwirkung bestimmt also Reaktivität und Regioselektivität. Problematisch ist dabei oftmals das Abschätzen der Orbitalkoeffizienten im 1,3-Dipol, so daß sich Regioselektivitäten nicht immer vorraussagen lassen^[113].

Durch die Verwendung von *N*-Dicyanomethylyliden verschiedener Heterocyclen gelang die Synthese von interessanten stickstoffverbrückten Bicyclen.



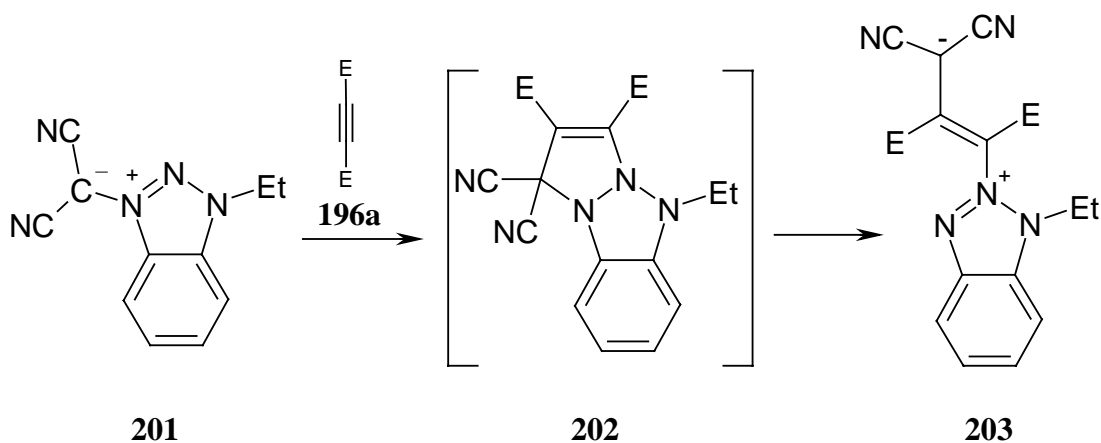
Mit Pyridinium-*N*-dicyanomethylylid (**197a**)^[114] sowie Pyrimidinium-*N*-dicyanomethylylid (**197b**)^[115] gelang, unter Eliminierung von Blausäure aus dem intermediär entstehendem Dihydroaddukt, die Synthese von substituiertem Indolizin **193a** bzw. dem Pyrrolopyrimidin **198**.

Durch die Verwendung von Cyclooctin (**199**) gelang Miyakoshi vor kurzem eine inverse 1,3-dipolare Cycloaddition mit Pyridinium-*N*-dicyanomethylyden **197a**^[116].



Hier wird die Reaktion über die LUMO (Dipol) – HOMO (Dipolarophil) Wechselwirkung gesteuert. Je nach verwendetem Dipolarophil sind Dicyanomethylylide offenbar zu *Dipol-HO* und *Dipol-LU*-kontrollierten 1,3-dipolaren Cycloadditionen im stande.

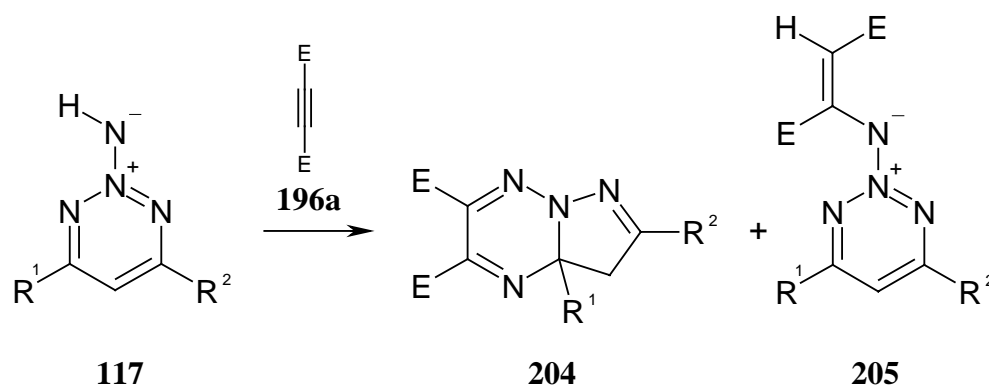
Auch 3-Dicyanomethyl-1-ethylbenzotriazoliumylid (**201**) reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**).



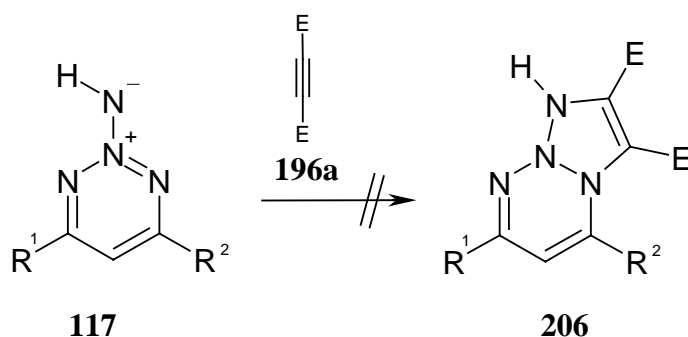
Das intermediär gebildete [2+3]-Cycloadditionsprodukt **202** kann nicht Cyanwasserstoff eliminieren, da die Verbrückung an zwei Stickstoffatomen statt fand. Dies führt zur erneuten Ringöffnung und Bildung des 1:1 Adduktes **203**^[117].

1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylide **160** bzw. **158a-d** wurden bisher noch nicht in 1,3-dipolaren Cycloadditionen eingesetzt. Es stellt sich die Frage, ob die synthetisierten Dicyanomethylylide **158a-d** ebenfalls eine Reaktion mit aktivierten Acetylenen eingehen und ob die entstehenden stickstoffverbrückten Heterocyclen isolierbar sind.

Bisher wurde eine ähnliche Reaktion von Ohsawa an 1,2,3-Triazin-2-iminen **117** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) untersucht^[74].



Dabei fand Ohsawa ein Umlagerungsprodukt einer erfolgten 1,3-dipolaren Cycloaddition **204** sowie das 1:1 Addukt **205**. Das erwartete Cycloadditionsprodukt **206** konnte nicht isoliert werden.



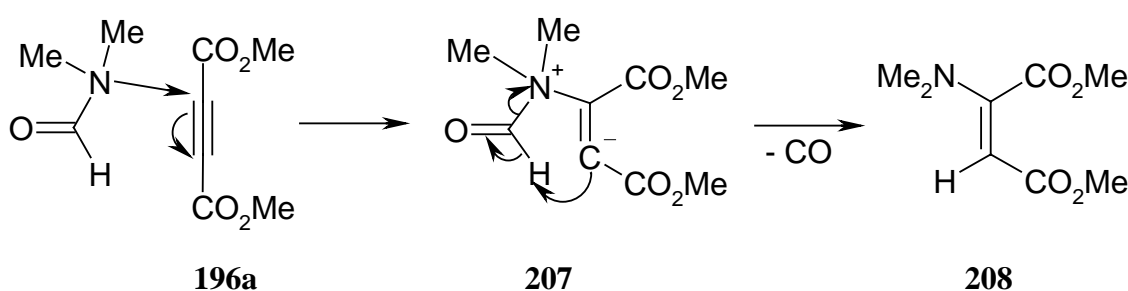
11.2 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden **158a-d**

Da die dargestellten 2-Dicyanomethylylide **158a-d** in ihrer Reaktivität mit den Pyridin-**197a**^[114], Pyrimidin **197b**^[115] oder auch Benzotriazoloderivaten **201**^[117] vergleichbar sein sollten, wurde auf durch elektronenziehende Substituenten aktivierte Dipolarophile zurückgegriffen, um so eine *Dipol-HO* kontrollierte Cycloaddition zu ermöglichen.

11.2.1 Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**)

5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) wurde äquimolar mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) bei Raumtemperatur in abs. Dichlormethan umgesetzt. Auch nach Erhöhung auf Siedetemperatur war nach 2 d keine Umsetzung festzustellen. In Aceton konnte ebenfalls nach 3 d bei Siedetemperatur keinerlei Reaktion beobachtet werden.

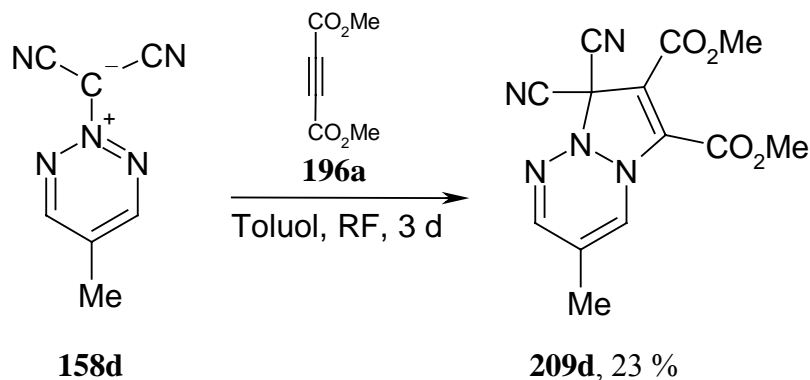
In Dimethylformamid (DMF) wurde nach 36 h bei Siedetemperatur die Bildung eines neuen Produktes festgestellt, welches jedoch nach säulenchromatographischer Aufarbeitung und Charakterisierung als 2-Dimethylamino-maleinsäure-dimethylester (**208**)^[118] identifiziert werden konnte.



Schema 18: Formulierter Mechanismus der Bildung des Maleinsäureesters **208**.

Durch einen nukleophilen Angriff von Dimethylformamid und anschließender Kohlenmonoxideliminierung läßt sich die Bildung des Maleinsäure-dimethylesters **208**^[118] erklären (Schema 18).

Wird die gleiche Reaktion in abs. Toluol durchgeführt, so ist nach 3 d dünnsschichtchromatographisch die Bildung eines neuen, gelblichen Produktflecks zu beobachten. Dieser wurde säulenchromatographisch isoliert und charakterisiert.



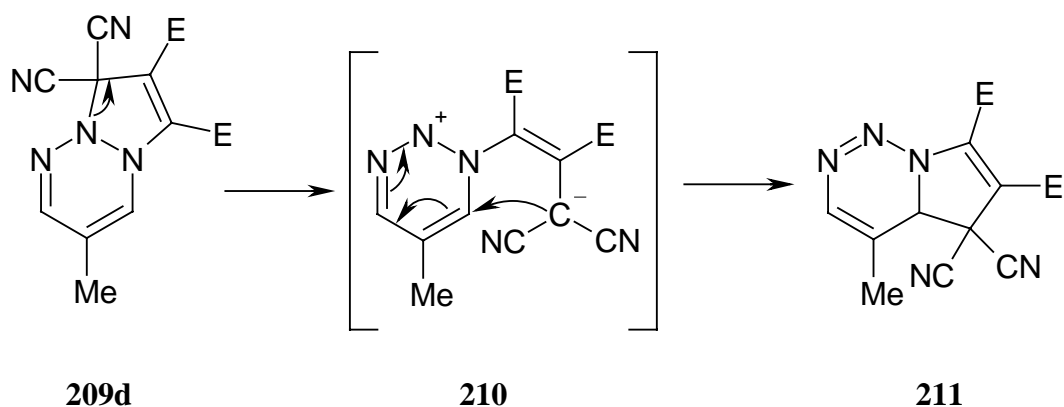
Das isolierte gelbliche Öl zeigt im Massenspektrum den erwarteten Molekülpeak von $m/z = 301$ und liefert eine korrekte hochaufgelöste Masse.

Im IR-Spektrum der Substanz zeigen sich die charakteristischen ν (CN) Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2248 \text{ cm}^{-1}$, sowie die für Ester typischen Banden bei $\tilde{\nu} = 1754 \text{ cm}^{-1}$ und 1729 cm^{-1} .

Zwei im zeitlichen Abstand von 24 h in *deutero*-Chloroform aufgenommene ^1H -NMR Spektren zeigen deutliche Unterschiede. Im direkt nach der Isolierung aufgenommenen 300 MHz- ^1H -NMR Spektrum erkennt man die charakteristischen Signale für das Pyrazolo[2.1-a]-1,2,3-triazin **209d**. Die beiden Protonensignale δ_{H} (2-H) = 8.83 und δ_{H} (4-H) = 5.67 sind als Singulets zu erkennen.

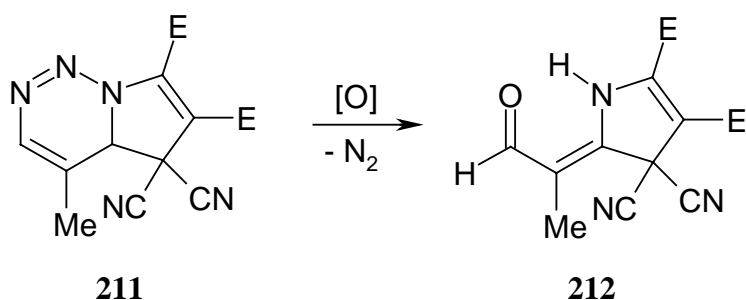
Im nach 24 h erneut aufgenommenen 500 MHz- ^1H -NMR Spektrum liegt eine zweite Substanz **211** vor, die sich vor allem in den charakteristischen 1,2,3-Triazinprotonen unterscheidet. Das Signal des 2-H Protons verschiebt sich nach δ_{H} (2-H) = 8.23, während das δ_{H} (4-H) Signal verschwindet. Durch (H,H)-COSY, (H,H)-NOESY und (H,C)-HMBC Spektren kann statt dessen ein Protonensignal im aliphatischen Bereich bei δ_{H} (4-H) = 2.23 ermittelt werden, welches eine *long-range* Kopplung zu dem Dicyanosubstituierten quartären C-Atom δ_{C} (C-7) = 6.66 zeigt.

Diese Signaländerungen lassen sich durch eine in *deutero*-Chloroform stattfindende *Claisen* ähnliche Umlagerung erklären.



Schema 19: Formuliert Umlagerung von **209d** zum 5,5-Dicyano-4-methyl-4a,5-dihydro-pyrrolo[5.1-f]-7a,1,2-triazin-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**211**). E = CO₂Me.

Das Pyrrolo-1,2,3-triazin **211** reagiert in Lösung unter Stickstoffeliminierung und ließ sich nicht isolieren.

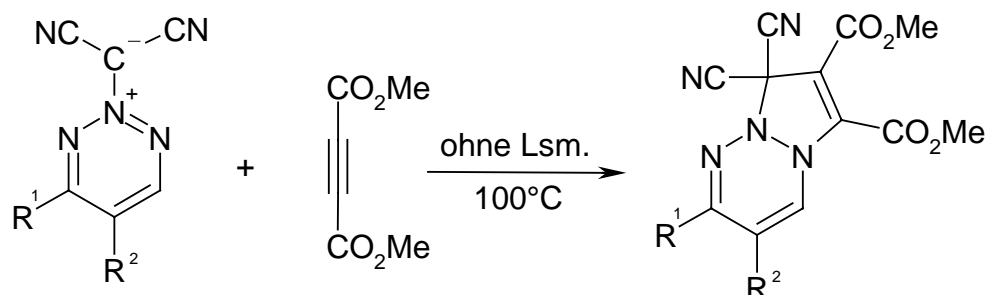


Auch Substanz **212** läßt sich im ¹H-NMR durch das Auftreten der für Aldehyde typischen Signale von δ_H (CHO) = 9.27 und dem nicht quartären C-Atom bei δ_C = 194.42 erkennen.

Wird das NMR-Spektrum von **209d** in abs. *deutero*-Acetonitril aufgenommen, so zeigen sich diese zeitlich beobachteten Änderungen nicht. In *deutero*-Acetonitril ist das Pyrazolo-1,2,3-triazin **209d** stabil und kann zurück gewonnen werden. Da *deutero*-Chloroform oft mit geringen Mengen Säure verunreinigt ist und dies für die obigen Folgereaktionen verantwortlich gemacht wurde, wurde im Folgenden ausschließlich in absolutiertem *deutero*-Acetonitril gearbeitet.

Es stellte sich weiterhin heraus, daß die 1,3-dipolaren Cycloadditionen der 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylide **158** besser ablaufen, wenn ohne Lösungsmittel direkt in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) bei 100°C Ölbadtemperatur gearbeitet

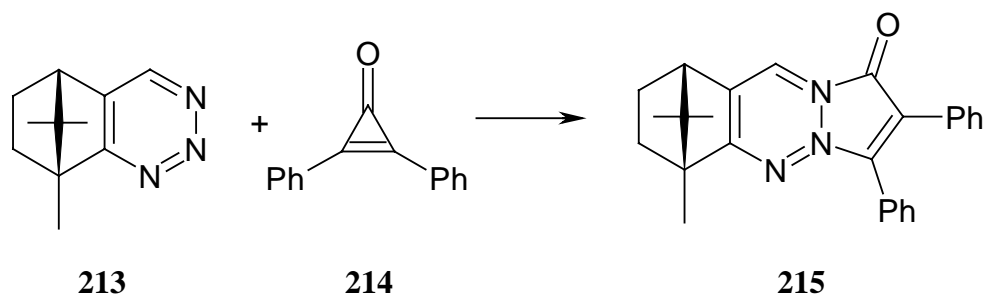
wird. Auf diese Weise lassen sich von allen dargestellten 2-Dicyanomethylyliden **158a-d** die entsprechenden Pyrazolotriazine **209a-d** synthetisieren.



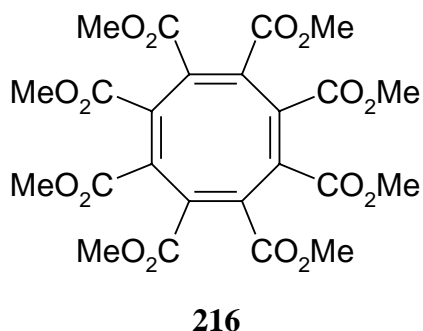
158a $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$	196a	209a , 6 %
158b $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$		209b , 42 %
158c $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Ph}$		209c , 46 %
158d $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$		209d , 23 %

Alle dargestellten Pyrazolo-1,2,3-triazine **209** zeigen die gewünschten Molekülpeaks im Massenspektrum und lieferten eine korrekte hochaufgelöste Masse. In den IR Spektren treten jeweils die ν (CN) und ν (C=O) Banden auf. Zweidimensional korrelierte NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. Das gefundene Cycloadditionsprodukt **209a** zeigt keine (H,H)-NOESY Kopplungen zwischen den Estergruppen und dem Phenylsubstituenten.

Die isolierten Pyrazolo-1,2,3-triazine **209a-d** sind die ersten Vertreter dieser bisher nicht bekannten Heterocyclenklasse. Bislang wurde eine ähnliche Struktur nur von Nagai und Ueda bei der Cycloaddition von Campher-1,2,3-triazinen **213** mit Diphenylcyclopropenon (**214**) zu ZNS stimulierenden Pyrazolo-tetrahydrobenzo[*d*]-1,2,3-triazinen **215** beobachtet^[119].

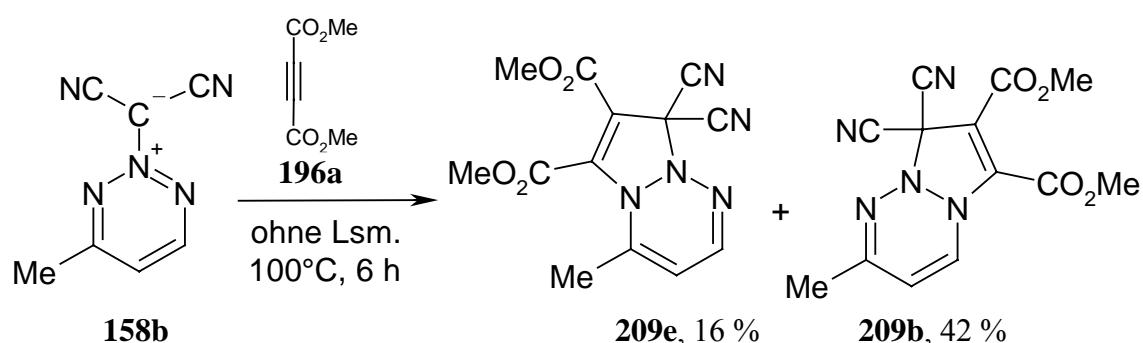


In einigen Fällen wurde neben den gewünschten Produkten **209** noch ein Cyclisierungsprodukt des im Überschuß eingesetzten Acetylendicarbonsäuredimethylesters (**196a**) beobachtet.



Vermutlich ist die erhöhte Temperatur von 100°C ausreichend, um eine *Reppe* Tetramerisierung^[120] zu obigem Produkt einzuleiten. Eventuell spielt auch eine Aktivierung eines Esters **196a** durch das Ylid **158** eine Rolle, da derartige Tetramerisierungen üblicherweise nur durch Katalysatoren eingeleitet werden^[121].

Im Falle der 4-substituierten 1,2,3-Triazin-2-dicyanomethylylide **158a,b** ist neben dem oben abgebildeten Produkt **209a,b** noch eine 1,3-dipolare Cycloaddition an C-2 und N-3 möglich. Beobachtet wurde ein entsprechendes Produkt aber nur bei der Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158b**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**196a**).



Das isolierte Produkt **209e** hat ein den anderen Vertretern **209** sehr ähnliches ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum. Auch (H,H)-NOESY Untersuchungen können keinen entscheidenden Hinweis liefern, da eine mögliche Kopplung zwischen einer Estergruppierung und dem Methylrest in **209e** bzw. dem Proton 4-H nicht sichtbar ist.

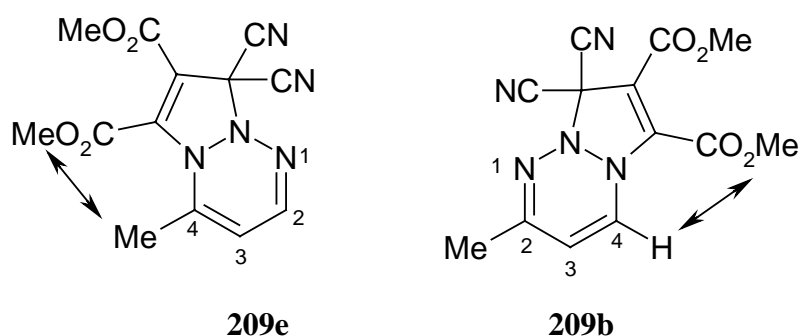


Abb. 12: Mögliche (H,H)-NOESY Kopplungen der Pyrazolo-1,2,3-triazine **209b,e**.

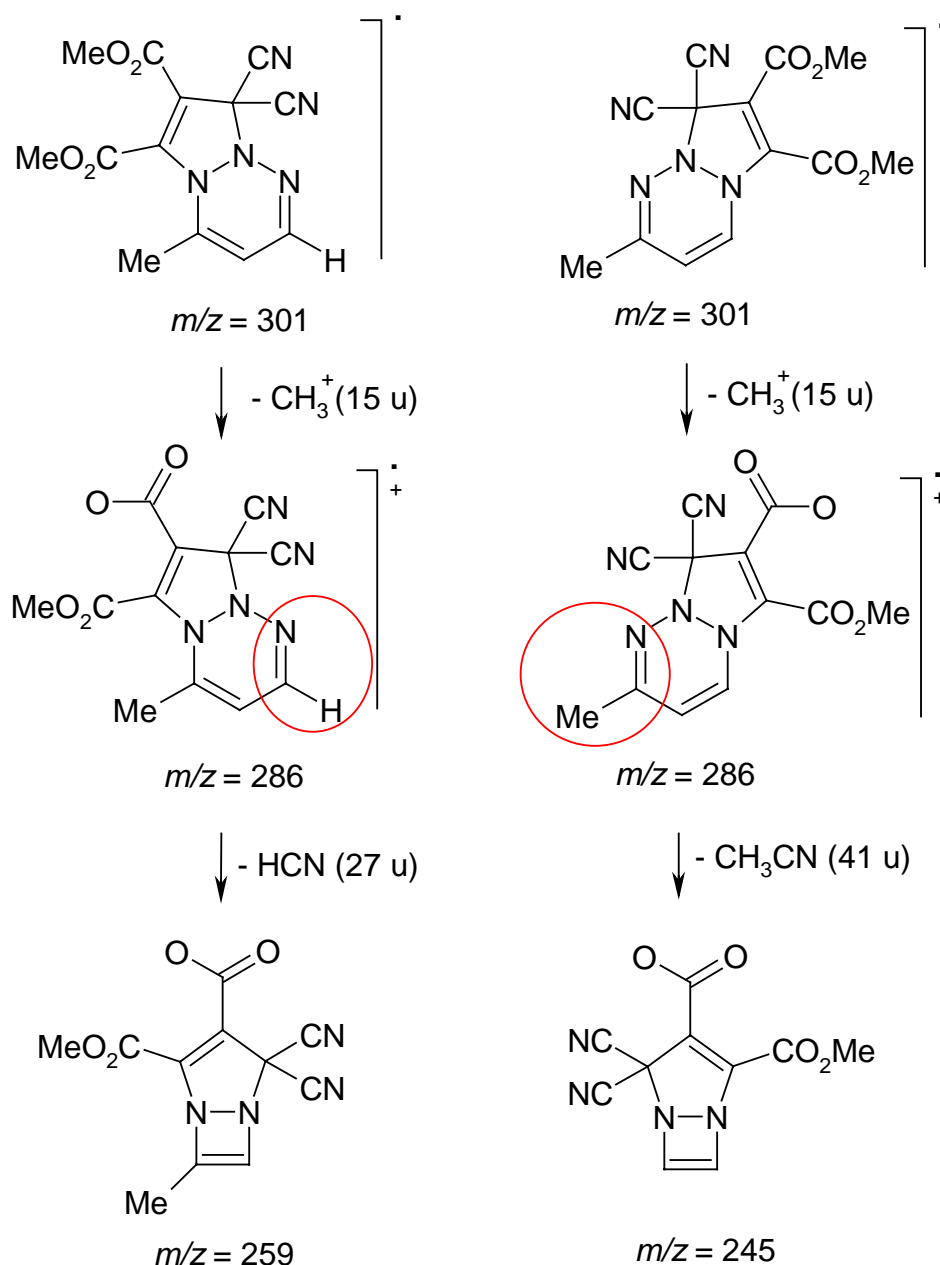
Einen Hinweis auf die Struktur liefern die Signale der 1,2,3-Triazinringprotonen 3-H, 4-H (**209b**) und 2-H, 3-H (**209e**).

Proton	<i>N</i> -2/ <i>N</i> -1 Isomer (209b)	<i>N</i> -2/ <i>N</i> -3 Isomer (209e)
3-H	$\delta_{\text{H}} = 5.92$	$\delta_{\text{H}} = 6.31$
4-H (209b), 2-H (209e)	$\delta_{\text{H}} = 7.28$	$\delta_{\text{H}} = 7.59$

Tab. 10: ^1H -NMR Resonanzen der 1,2,3-Triazinprotonen im Bicyclus **209b** und **209e**.

Im Bicyclus **209e** liegt eine $-\text{C}(\text{H})=\text{N}-$ Gruppierung vor, in der das Protonenresonanzsignal bei tieferem Feld auftreten sollte, als das der $=\text{C}(\text{H})-\text{N}-$ Gruppierung in **209b**. Die entsprechenden Signale δ_{H} (4-H) (**209b**) und δ_{H} (2-H) (**209e**) unterscheiden sich tatsächlich um 0.4, so daß dies als Hinweis auf die richtige Struktur gewertet werden kann.

Den entscheidenden Beweis liefern allerdings die Zerfallsmuster in den Massenspektren der beiden Bicyclen **209b,e**.



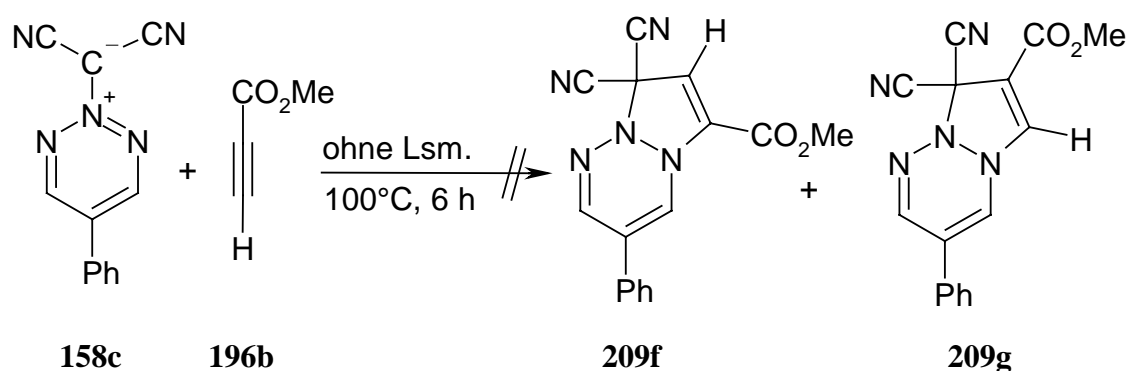
Schema 20: Formulierter Massenerfall der Bicyclen **209b,e**.

Die ansonsten annähernd gleichen Massenspektren unterscheiden sich in zwei Zerfallssignalen, die einmal auf die Eliminierung von Cyanwasserstoff (**209e**) und im anderen Fall auf die Eliminierung von Acetonitril (**209b**) hinweisen.

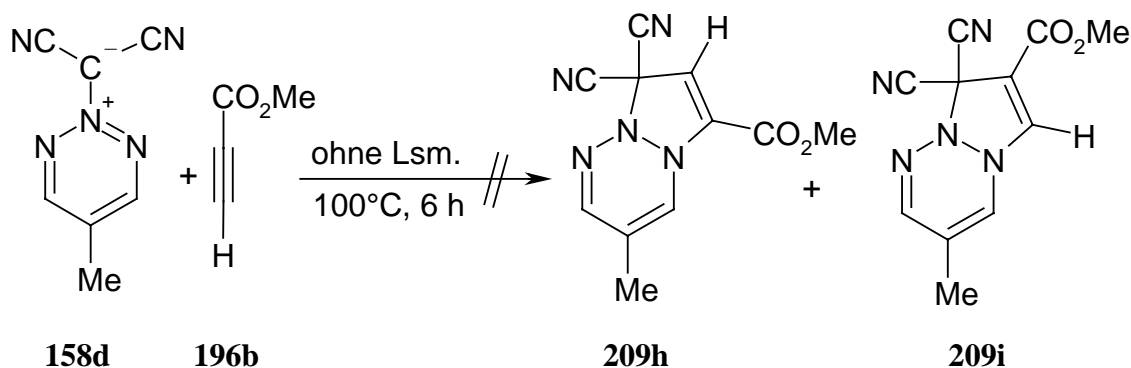
Zusammen mit den charakteristischen Unterschieden in den ^1H -NMR Spektren können beide vorgeschlagenen Strukturen als gesichert betrachtet werden.

11.2.2 Umsetzungen mit Methylpropiolat (196b)

Um die Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition untersuchen zu können, wurden verschiedene Umsetzungen mit unsymmetrisch substituierten Acetylderivaten **196b-d** durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden zunächst ausschließlich Reaktionen mit 5-substituierten 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyden **158c,d** durchgeführt.

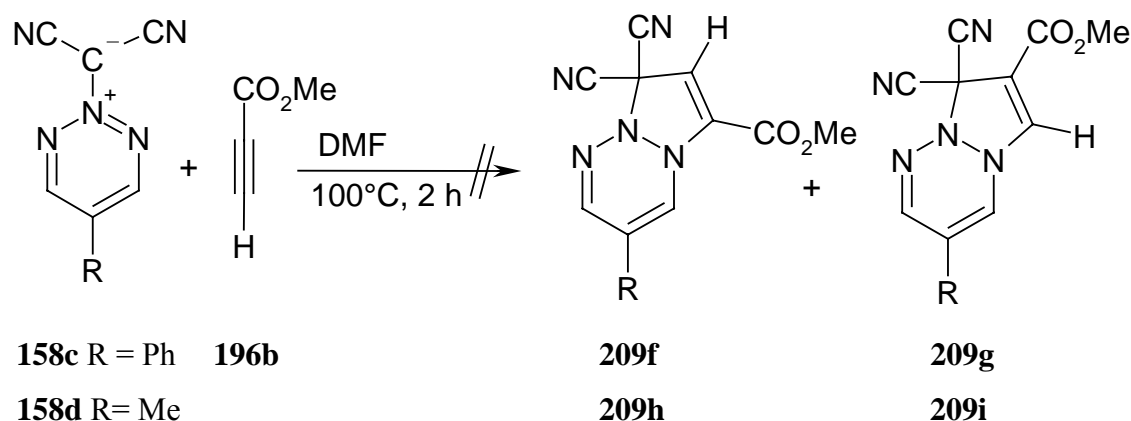


5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**) reagiert nach 9 h bei 100°C zu einem neuen Produkt, welches sich nach säulenchromatographischer Reinigung nicht eindeutig charakterisieren läßt. Zwar wird im Massenspektrum der erwartete Molekülpeak von $m/z = 305$ gefunden, das ^1H -NMR Spektrum ist aufgrund der geringen Substanzmenge allerdings kaum zu interpretieren. Die gesuchten Protonensignale treten auf, aber es läßt sich weder feststellen, ob das Isomer **209f** oder **209g** entstanden ist, noch ob eine Folgereaktion in Lösung statt gefunden hat.



Bei 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) läßt sich unter gleichen Bedingungen keine Umsetzung feststellen.

Da sich die Edukte **158c,d** nicht in dem verwendeten Acetylderivat **196b** lösen, wurden Umsetzungen in Dimethylformamid, als Lösungsmittel mit ausreichend hohem Siedepunkt, durchgeführt.

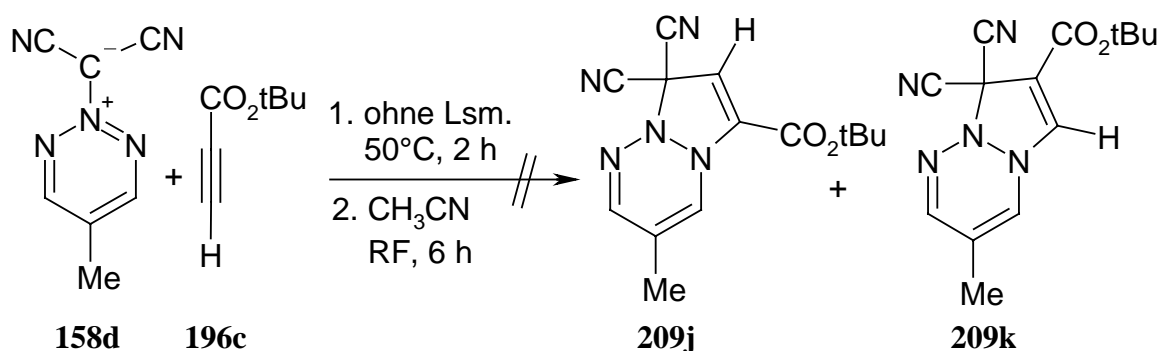


Hier trat bereits nach zwei Stunden eine vollständige Umsetzung des Ylids **158** ein. Aus dem komplexen Produktgemisch konnten jedoch keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden.

Da die Umsetzungen in Lösungsmitteln generell nicht zu einer Reaktion bzw. schlechten Ausbeuten geführt haben, wurde nach alternativen Acetylderivaten mit besseren Lösungseigenschaften gesucht.

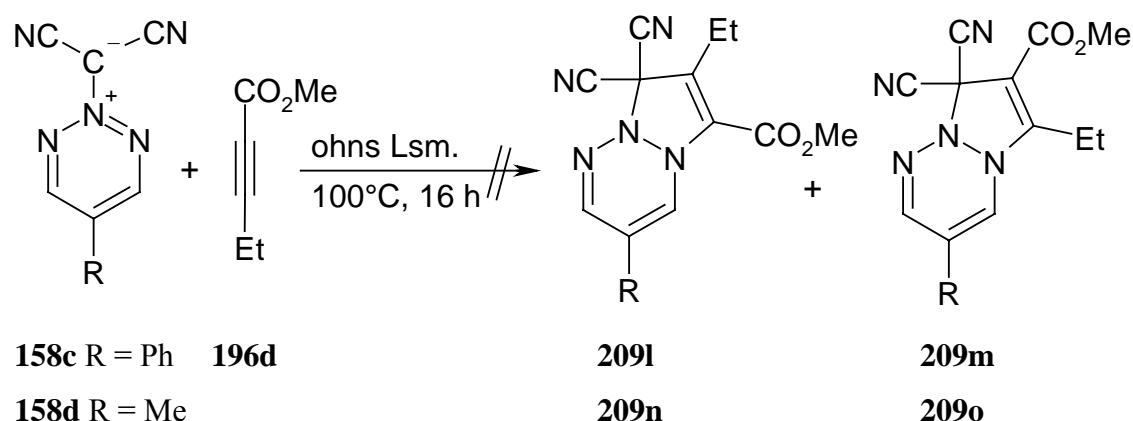
11.2.3 Umsetzungen mit Propiolsäure-*tert*-butylester (**196c**) und Pent-2-ensäure-methylester (**196d**)

Der zunächst untersuchte Propiolsäure-*tert*-butylester (**196c**) löst das eingesetzte Edukt **158d** schlecht und führte daher ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten **209j,k**. Durch die Instabilität des Esters ist eine Temperaturerhöhung auf mehr als 50°C nicht möglich.



Auch in Acetonitril bei Siedetemperatur zeigte sich keine Reaktion, so daß auf weitere Umsetzungen mit dem Ester **196c** verzichtet wurde.

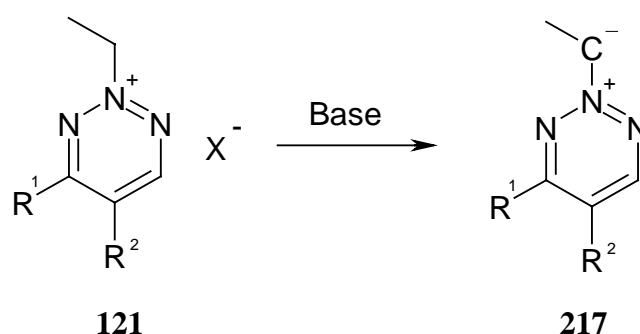
Um ein acides Proton im Acetylderivat **196** zu vermeiden, wurden noch Umsetzungen mit Pent-2-insäure-methylester (**196d**) durchgeführt. Obwohl sich die eingesetzten Ylide **158c,d** in diesem Ester **196d** lösen, ist auch nach 16 h bei 100°C keine Umsetzung festzustellen.



Alle Versuche, Umsetzungen mit anderen Acetylderivaten zu erreichen, scheiterten. Die Reaktivität der dargestellten Dicyanomethylidene **158a-d** scheint nicht ausreichend für eine Umsetzung mit nicht stark aktivierten Acetylderivaten **196b-d** zu sein.

11.3 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121a-d**

Als weitere Möglichkeit, eine 1,3-dipolare Cycloaddition an 1,2,3-Triaziniumsalzen zu realisieren, bot sich die bereits 1961 angewandte Methode der Deprotonierung des *N*-Alkylrestes an^[112].



Schema 21: Mögliche Deprotonierung der dargestellten 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121**.

An dem so erhaltenen Ylid **217** wäre eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu weiteren Pyrazolo-1,2,3-triazinen möglich.

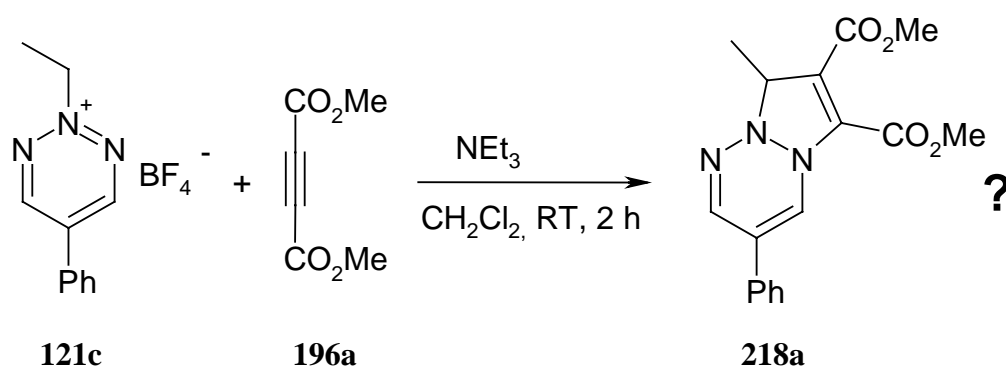
11.3.1 1,3-Dipolare Cycloadditionen durch Deprotonierung mit Triethylamin

Zunächst wurde untersucht, ob sich die 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** mit Triethylamin zu einem isolierbaren Ylid **217** umsetzen lassen.

Dazu wurde 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) in abs. Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit Triethylamin versetzt. Eine sofortige Verfärbung der Reaktionsmischung von farblos nach violett/schwarz setzt ein. Die Lösung entfärbt sich aber nach 5 Min. wieder und dünnschichtchromatographisch kann ein neuer Produktfleck festgestellt werden. Alle Versuche, dieses Produkt säulenchromatographisch zu isolieren, scheiterten. Es wurde jeweils nur ein komplexes Produktgemisch erhalten.

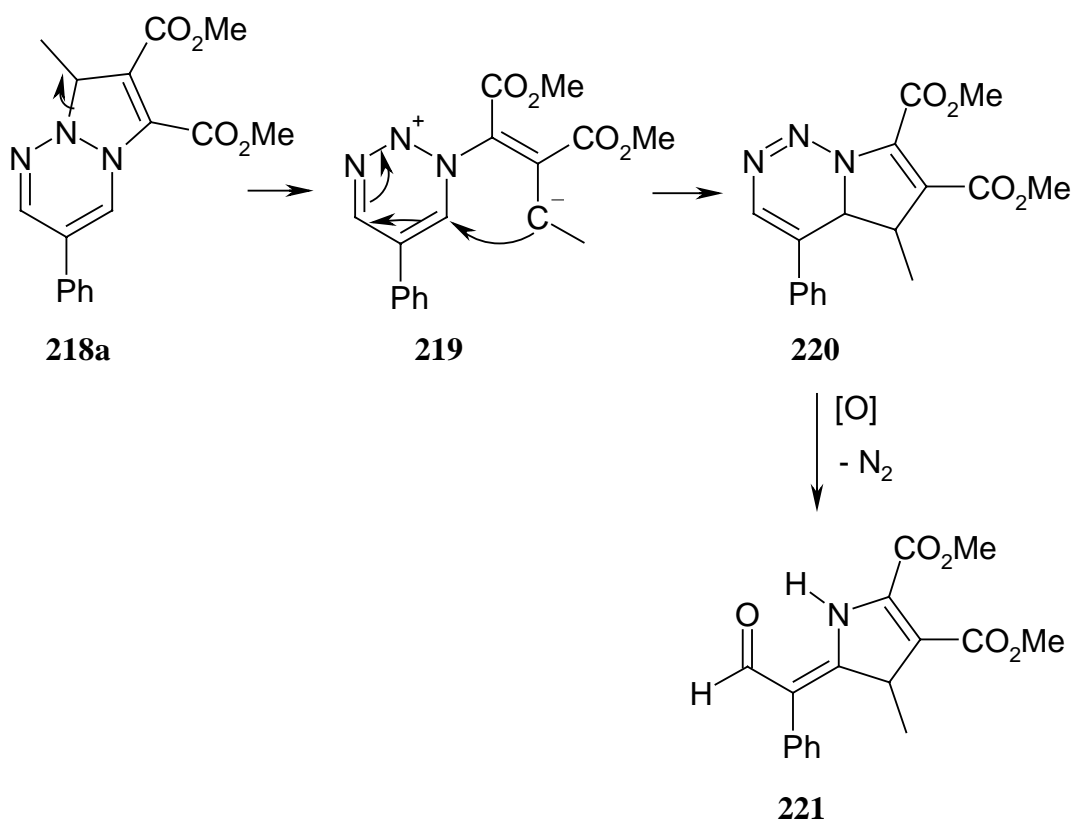
Da dünnschichtchromatographisch aber die Bildung von einem Umsetzungsprodukt erkennbar war, wurde untersucht, ob sich das entstandene Produkt in Lösung durch Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) abfangen läßt.

Dazu wurde das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** und der Ester **196a** vorgelegt und bei Raumtemperatur mit Triethylamin versetzt. Dünnschichtchromatographisch ist die Bildung zweier neuer Produkte zu erkennen, von denen sich eines säulenchromatographisch isolieren ließ.



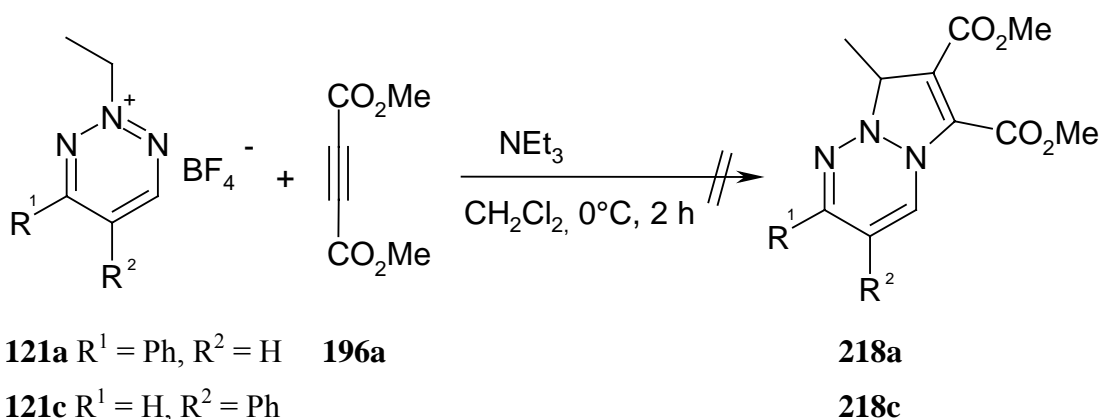
Das isolierte Produkt zeigt im Massenspektrum den gesuchten Molekülpeak von $m/z = 327$ und liefert eine korrekte hochaufgelöste Masse. Auch im IR Spektrum dieser Verbindung treten neben den charakteristischen $\nu(\text{C}=\text{N})$ Schwingungsbanden bei 1571 cm^{-1} eine zusätzliche $\nu(\text{C}=\text{O})$ Bande eines Esters bei 1730 cm^{-1} auf.

Im $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) sind allerdings neben den erwarteten Protonenresonanzen zusätzliche Signale zu erkennen, die auf eine Umlagerung, analog der bei dem Dicyanomethylylid **158d** beobachteten, hinweisen.



Allerdings lassen sich die Signale dieses ^1H -NMR Spektrums nicht mehr eindeutig zuordnen, so daß nur anhand der bei dem Ylide **158d** beobachteten Umlagerung auf diesen Reaktionsablauf geschlossen werden kann.

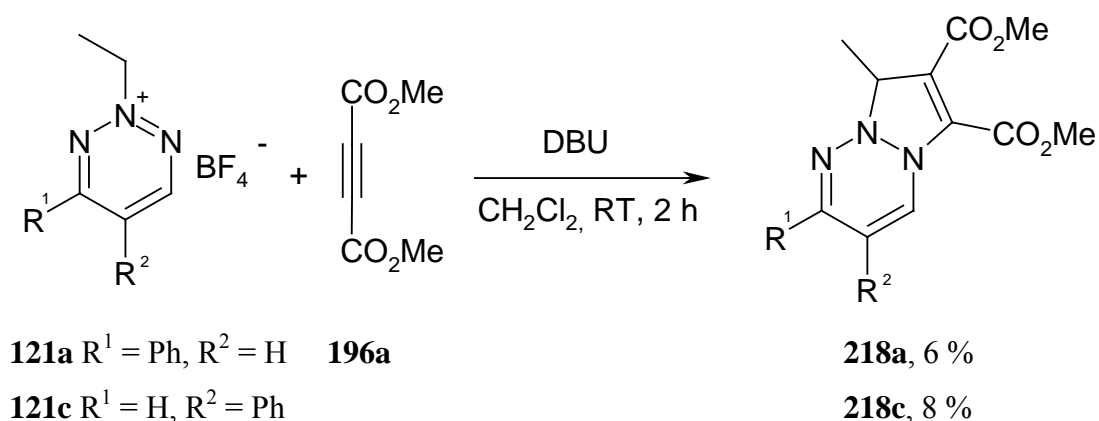
Auch Umsetzungen mit Triethylamin bei 0°C lieferten keine eindeutig identifizierbaren Produkte.



11.3.2 1,3-Dipolare Cycloadditionen durch Deprotonierung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (**156**)

Da die Umsetzungen mit Triethylamin nicht zu den gewünschten Cycloadditionsprodukten führten, wurde mit der sterisch gehinderten und weniger nukleophilen Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, **156**) gearbeitet.

Ein Vorversuch zeigte, daß die 1,2,3-Triaziniumsalze **121** mit DBU (**156**) nur langsam reagieren und dünnschichtchromatographisch die Bildung eines neuen Produktes sichtbar ist. Es wurden das 1,2,3-Triaziniumsalz **121** und die Base **156** vorgelegt und anschließend mit dem Dipolarophil **196a** umgesetzt.



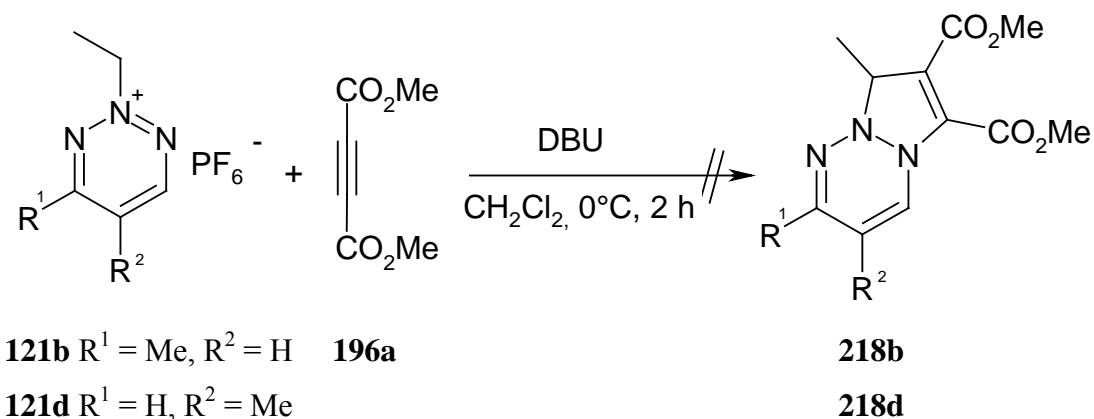
Durch diese Variante gelang die Synthese der gewünschten Pyrazolo-1,2,3-triazine **218** in geringen Ausbeuten.

Es wurden korrekte hochaufgelöste Massen erhalten und die IR-Spektren zeigen die erwarteten Banden bei $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1734 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$.

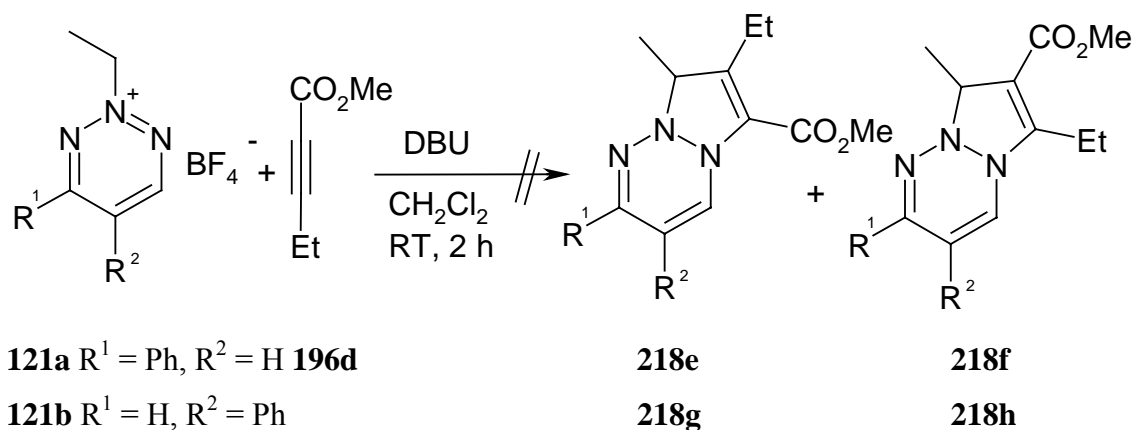
Im ^1H -NMR Spektrum sind die 1,2,3-Triazinringprotonen hochfeldverschoben zu erkennen. Das charakteristische 7-H Signal ist im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 5.9\text{--}6.1$ zu beobachten und zeigt im (H,H)-COSY Spektrum die Kopplung zu einer $-\text{CH}_3$ Gruppe bei $\delta_{\text{H}} = 2.1\text{--}2.3$.

Durch (H,H)-NOESY Untersuchungen läßt sich die Position der 1,3-dipolaren Cycloaddition im Falle des 4-phenylsubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalses **121a** bestimmen. Es ist keine Kopplung zwischen den Estergruppen und dem Phenylsubstituenten zu beobachten, so daß von einer *N*-1/C 1,3-dipolaren Cycloaddition ausgegangen werden muß.

Umsetzungen der 4(5)-methylsubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalze **121b,d** führten auch bei 0°C nicht zu definierten Produkten. Aus den komplexen Gemischen konnten jeweils keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden.



Auch eine Variation des Dipolarophils führte nicht zu weiteren Pyrazolo-1,2,3-triazinen **218**. Da basisch gearbeitet wurde, konnten nur nicht acide Acetylderivate verwendet werden. Mit Pent-2-insäure-methylester (**196d**) wurde zwar eine Umsetzung beobachtet, aus dem komplexen Produktgemisch konnten aber keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden.



11.4 Zusammenfassung der 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen

Durch die Verwendung des stark aktivierten Acetylenderivats **196a** gelang die 1,3-dipolare Cycloaddition mit Dicyanomethylyliden **158** und die Darstellung erster Vertreter der bisher unbekannten Heterocyclenklasse der Pyrazolo-[2.1-*a*] bzw. [1.2-*b*]-1,2,3-triazine **209a-e**. Bei der Reaktion des 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158b**) wurden beide möglichen Orientierungen der 1,3-dipolaren Cycloaddition beobachtet, die Addition an *N*-1/C (Ylid) wird aber bevorzugt.

Andere Acetylene **196b-d** führten nicht zu den gewünschten 1,3-dipolaren Cycloadditionsprodukten.

Durch Deprotonierung der 2-Ethyl-4(5)-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate (**121a,c**) mit DBU (**156**) gelang die Darstellung von bisher unbekannten Pyrazolo-[2.1-*a*]-1,2,3-triazinen **218a,b** und erstmals eine 1,3-dipolare Cycloaddition an einem nicht stabilisierten 1,2,3-Triazinylid.

III Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und Reaktivität von monosubstituierten 1,2,3-Triaziniumsalzen berichtet.

Ziel der Arbeit war es zunächst, die verschiedenen bekannten Möglichkeiten zur Aktivierung von Heterocyclen für S_N^H -Reaktionen an monosubstituierten 1,2,3-Triazinen zu überprüfen und anhand der beobachteten Reaktivität gegenüber schwachen C-Nukleophilen Aussagen über Regioselektivität treffen zu können. Weiterhin sollten die theoretischen Vorraussagen bezüglich der Reaktivität elektronenarmer Heterocyclen überprüft werden.

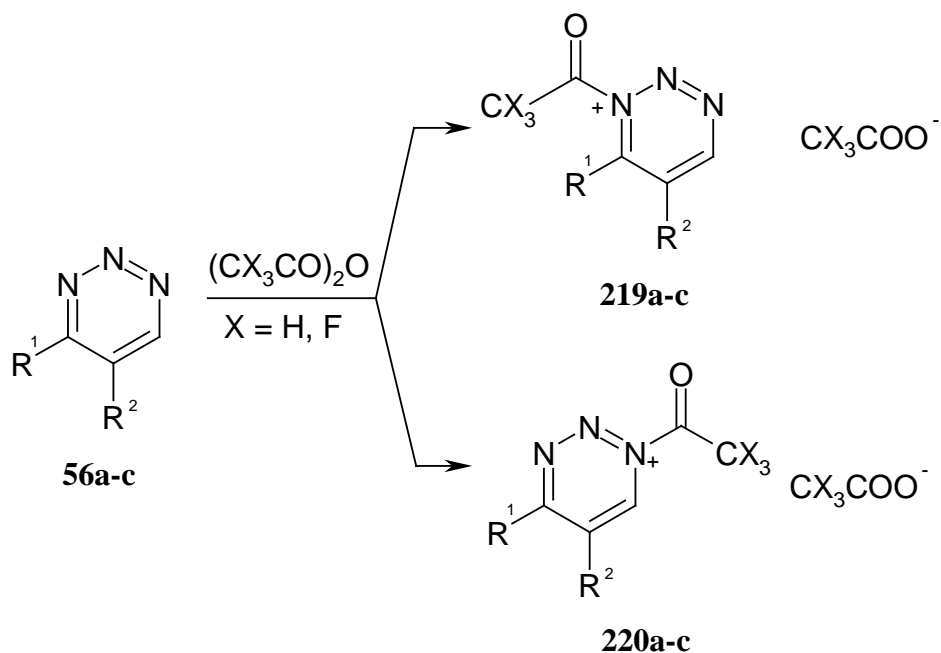
Es sollten isolierbare 1,2,3-Triaziniumsalze synthetisch zugänglich gemacht und deren Reaktivität in interessanten Umsetzungen überprüft werden.

Umsetzungen ohne Aktivierung

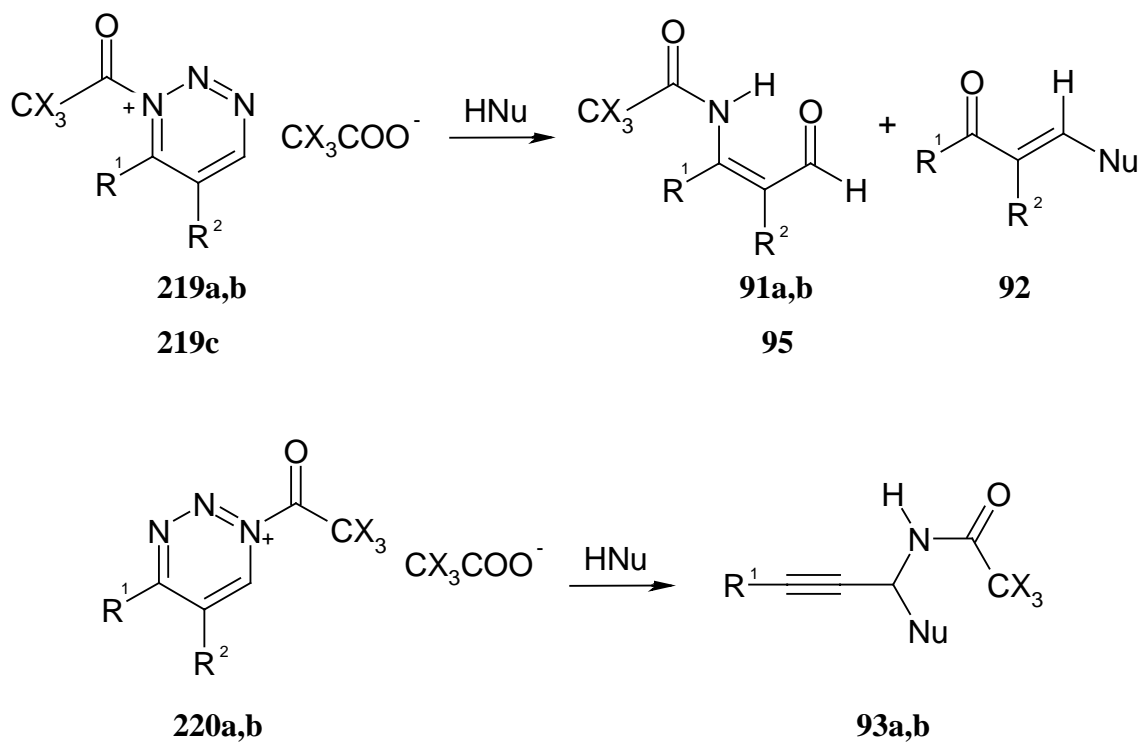
Obwohl die monosubstituierten 1,2,3-Triazine **56a-e** sehr elektronenarme Heterocyclen sind, ist deren Elektrophilie nicht ausreichend genug, um mit den in dieser Arbeit verwendeten schwachen C-Nukleophilen ohne zusätzliche Aktivierung zu reagieren.

Aktivierung durch Acylierung

Bei der Aktivierung der 1,2,3-Triazine **56a-d** durch Acylierungsreagenzien wurde festgestellt, daß der Angriff des Elektrophils regioselektiv an *N*-1 und *N*-3 des 1,2,3-Triazinrings **56** statt findet.



Eine Isolierung der entstehenden 1,2,3-Triaziniums Salze **219**, **220** ist nicht möglich, da diese mit dem in Lösung vorliegenden Anion bzw. Nukleophil an der aktivierten Position C-6 unter Stickstoffeliminierung zu Folgeprodukten reagieren.



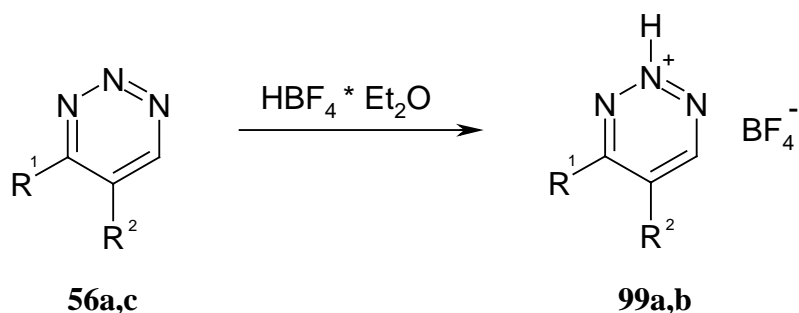
Die entstandenen Produkte **91-93** und **97** wurden vollständig charakterisiert und ein Reaktionsmechanismus (Schemata 6-8) vorgeschlagen.

Aktivierung durch Protonierung

Auch eine Protonierung der 1,2,3-Triazine **56a-d** erfolgt an den Ringstickstoffatomen *N*-1 und *N*-3 und führt ebenfalls zu Folgeprodukten eines nukleophilen Angriffs an C-6.

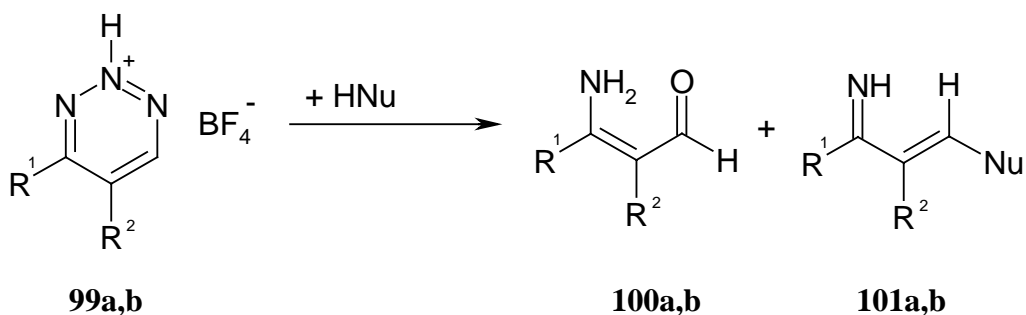
Bei der Verwendung von Essigsäure kommt es wiederum zu einem Angriff des in Lösung vorliegenden Acetatanions und zur Bildung der Produkte **91a,b** und **95** (s. S. 42).

Mit Tetrafluorborwasserstoffsäure gelang erstmals die Isolierung von kristallinen protonierten 1,2,3-Triaziniumsalzen **99a,b** in sehr guten Ausbeuten.

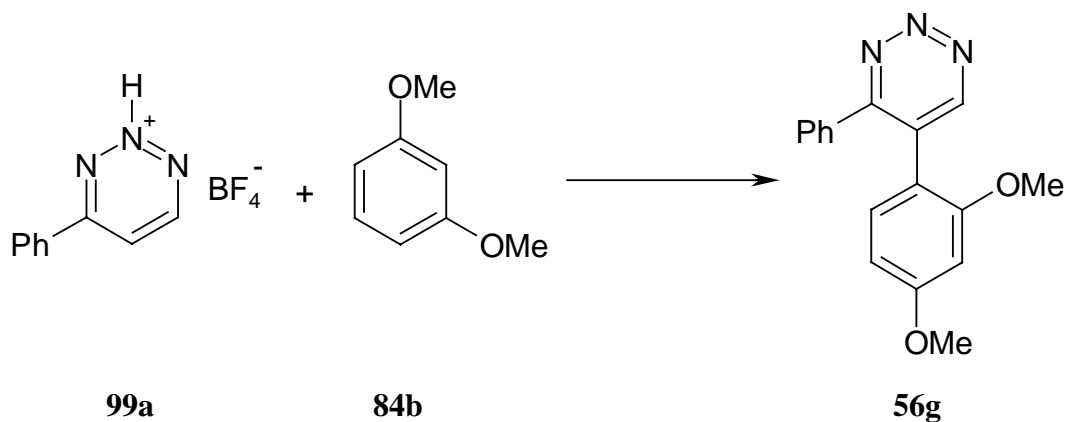


Die Position der Protonierung konnte durch spektroskopische Untersuchungen nicht eindeutig bestimmt werden. Theoretische Überlegungen deuten darauf hin, daß sie nicht an einer definierten Position erfolgt und zumindest in Lösung ein leichter Übergang des Protons zwischen den verschiedenen Ringstickstoffatomen möglich ist.

Die Reaktivität der dargestellten Salze **99a,b** gegenüber Nukleophilen unterstützt diese Überlegungen, da nur Folgeprodukte einer Protonierung an *N*-1/*N*-3 gefunden wurden.

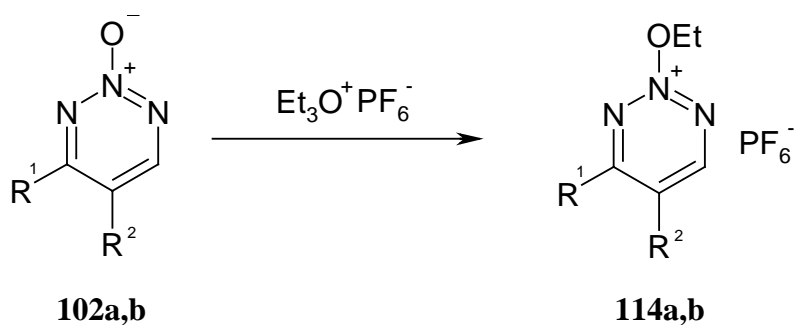


Lediglich durch die Verwendung von Dimethylresorcin (**84b**) gelang die Darstellung des bisher unbekannten 1,2,3-Triazins **56g** in geringen Ausbeuten.



Synthese und Reaktionen von *N*-Oxiden **102**

Die in dieser Arbeit dargestellten und teilweise noch nicht in der Literatur beschriebenen 1,2,3-Triazin-*N*-oxide **102** reagieren nicht ohne zusätzliche Aktivierung mit den verwendeten C-Nukleophilen. Die *N*-Oxide **102** erwiesen sich gegenüber Säuren als unreaktiv und wurden daher durch eine Alkylierung aktiviert.



Dabei gelang erstmals die Charakterisierung von kristallinen 2-Ethoxy-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphaten **114a,b**. Durch (H,H)-NOESY Untersuchungen wurde die Position der Ethoxygruppe an *N*-2 bestimmt.

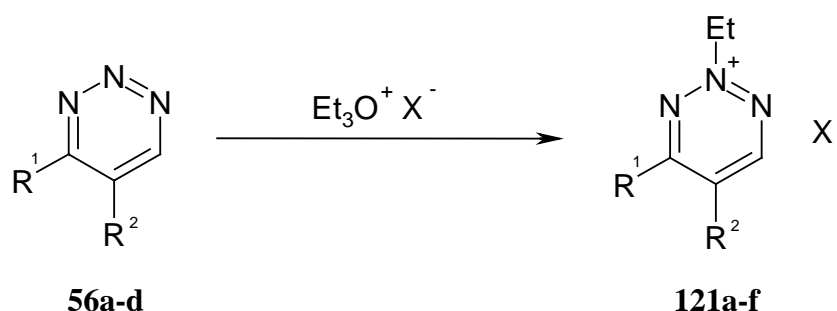
Die 1,2,3-Triaziniumsalze **114a,b** erwiesen sich als hochreaktiv gegenüber C-Nukleophilen, es konnten jedoch keine charakterisierbaren Produkte bei den durchgeführten Umsetzungen isoliert werden.

Aktivierung durch Aminierung

Der Versuch, die von 4,6-disubstituierten 1,2,3-Triazinen bekannte Aminierung und Deprotonierung zu 1,2,3-Triazin-2-iminen **119** auf die 1,2,3-Triazine **56a-d** zu übertragen, schlug fehl. Anhand eines vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus' (Schema 9) wurde gezeigt, daß auch hier die freie Position C-6 für die beobachteten Folgereaktionen zu den gefundenen Acrylnitrilen **120a,b** verantwortlich ist.

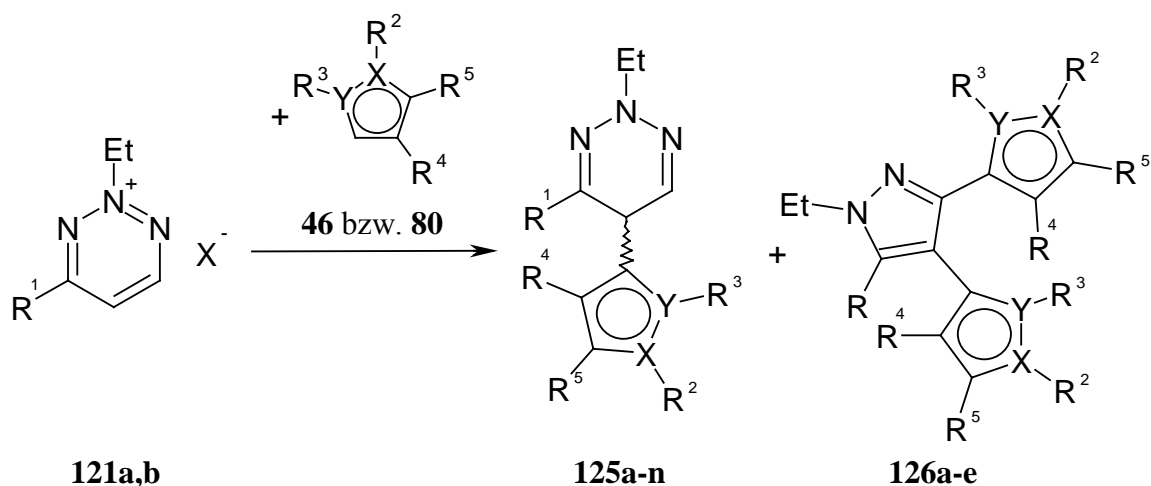
Darstellung und Reaktionen von 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121**

Durch die Verwendung von Triethyloxoniumsalzen gelang erstmals die Darstellung von kristallinen 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121** monosubstituierter 1,2,3-Triazine **56a-d** in guten bis sehr guten Ausbeuten.



Anhand der isolierten 1,2,3-Triaziniumsalze **121a,c** konnte durch ^{15}N -NMR Spektroskopie erstmals zweifelsfrei die Position der Alkylierung an *N*-2 nachgewiesen werden.

Durch die Umsetzung der leicht zugänglichen 1,2,3-Triaziniumsalze **121a,b** mit verschiedenen C-Nukleophilen wurde eine große Zahl bisher unbekannter 2,5-Dihydroaddukte **125** dargestellt und vollständig charakterisiert.

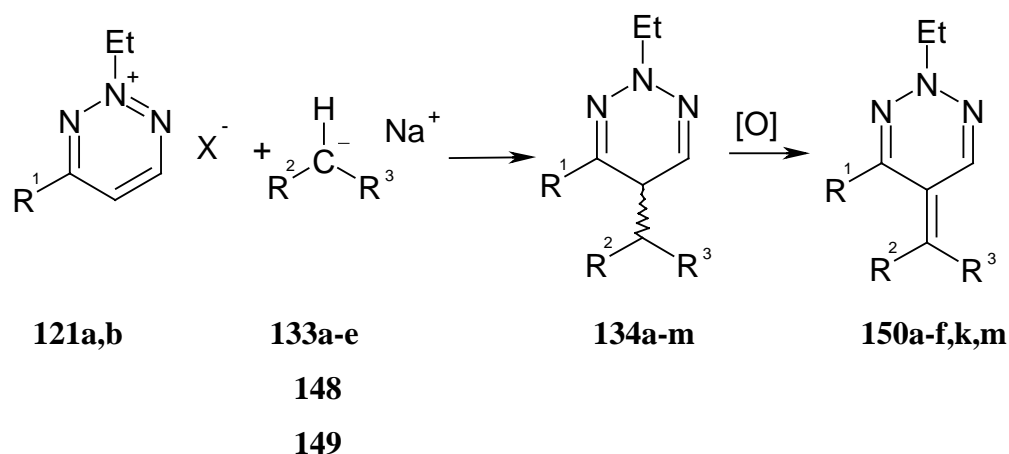


Dabei wurden die theoretischen Voraussagen für die Reaktivität von elektronenarmen Heterocyclen in S_N^H -Reaktionen bestätigt. Es konnte jeweils das bisher nicht in der Literatur beschriebene 2,5-Dihydroaddukt **125a-n** in maximal zufriedenstellenden Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Eine automatische Rearomatisierung fand nicht statt und ließ sich auch nicht durch verschiedene Oxidationsmittel erreichen. Für die geringen Ausbeuten wurde die bei der Umsetzung entstehende Säure sowie die schwache Nukleophilie der eingesetzten Heterocyden **46**, **80** verantwortlich gemacht.

Da in allen Fällen eine regioselektive Reaktion an C-5 statt gefunden hat, kann davon ausgegangen werden, daß die Ethylgruppe auch in Lösung an N-2 fixiert ist.

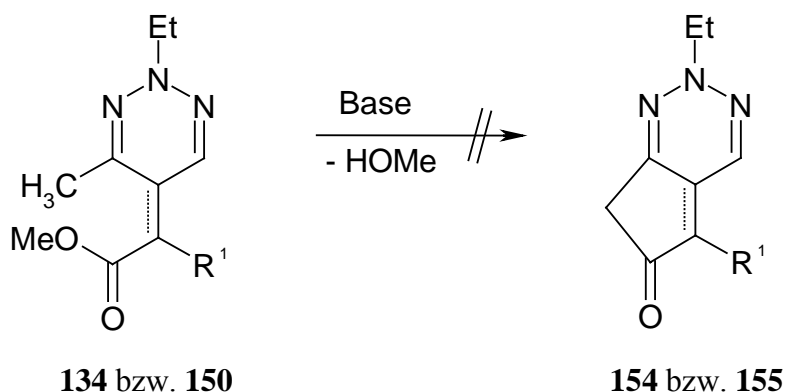
Für die Bildung der in einigen Fällen unerwartet gefundenen tetrasubstituierten Pyrazole **126a-e** wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der sich auf die in Lösung vorliegenden Protonen stützt (Schema 12). Zum Beweis wurde eine Produktanalyse durchgeführt und dort Ammoniumtetrafluoroborat nachgewiesen. Außerdem konnte durch eine gezielte Darstellung des Pyrazols **126a** aus dem 2,5-Dihydroderivat **125a** nachgewiesen werden, daß es sich bei der Bildung von **126a-e** um eine Folgereaktion des primär gebildeten Produkts **125** handelt.

Durch das gezielte Vermeiden von Protonen in Lösung, gelang die Darstellung von funktionalisierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **134a-m** in zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten sowie in einigen Fällen die Oxidation zu 1,2,3-Triazinylidenen **150a-f,k,m**. Alle Substanzen wurden vollständig charakterisiert.



Eine Komplettierung der S_N^H -Reaktion durch die Protonierung der dargestellten Ylidene **150a-f,k,m** gelang nicht.

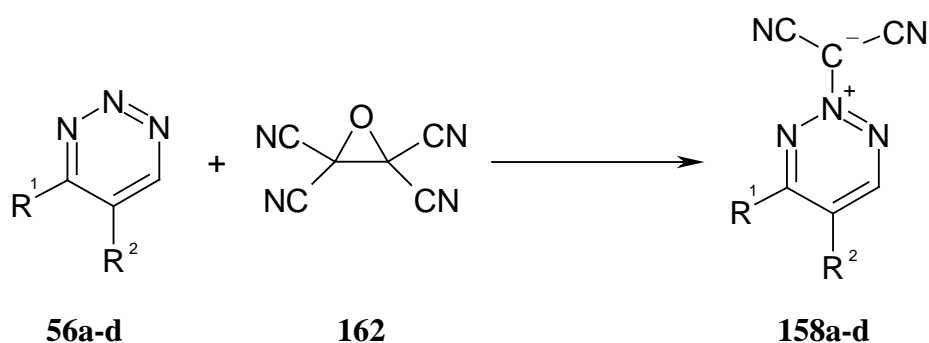
Alle Versuche, einen intramolekularen Ringschluß an Vertretern der 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **134** bzw. der Ylidene **150** zu erreichen, schlugen fehl.



In beiden Fällen erweisen sich die isolierten 1,2,3-Triazinderivate **134**, **150** zu reaktiv gegenüber den eingesetzten sauren bzw. basischen Bedingungen. Es kommt jeweils zu einer Ringöffnung und dadurch nicht zur Isolierung von charakterisierbaren Substanzen.

Darstellung von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden **158**

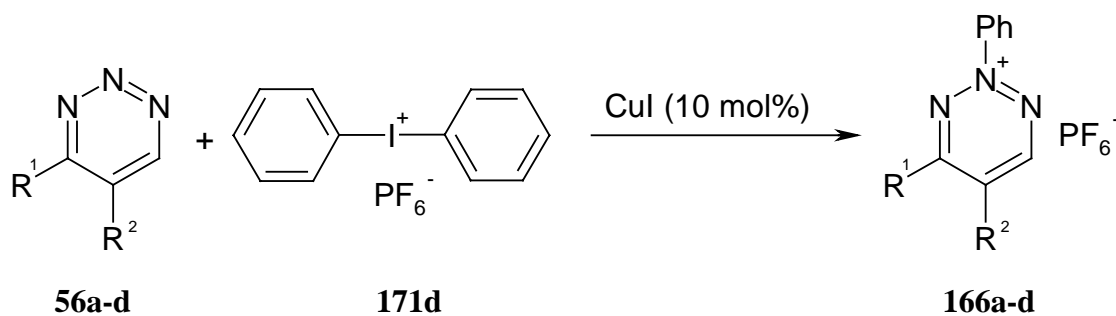
Mit Tetracyanoethylenoxid (**162**) gelang die Darstellung von vier, bisher unbekannten, Vertretern der 2-Dicyanomethylylide **158a-d**.



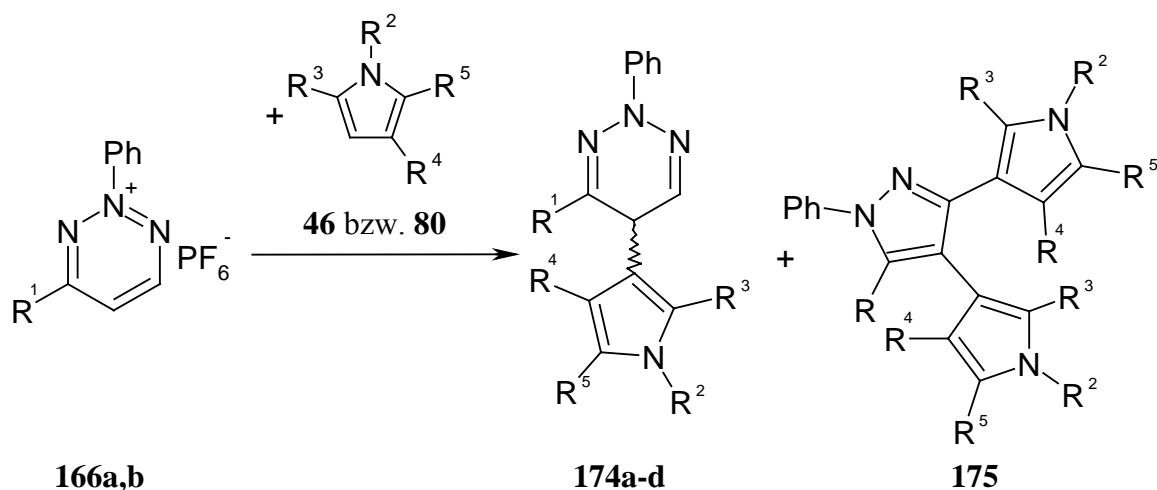
Die Ylide **158a-d** erwiesen sich als erstaunlich unreaktiv gegenüber starken Säuren und ließen sich nicht für Umsetzungen mit Nukleophilen aktivieren.

Darstellung und Reaktionen von 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen **166**

Durch die Verwendung von Diphenyliodonium hexafluorophosphat (**171d**) gelang unter Kupfer(I)iodidkatalyse erstmals die Synthese und vollständige Charakterisierung von phenylierten heterocyclischen Salzen **166**.



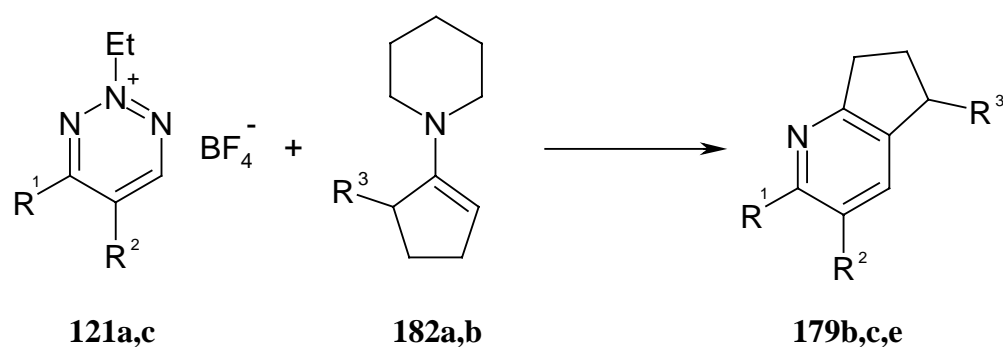
Die dargestellten 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalze **166a,b** wurden in exemplarischen Reaktionen mit C-Nukleophilen zu den 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **174** umgesetzt. Auch hier fand keine automatische Rearomatisierung im Sinne einer $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -Reaktion statt.



Auch hier wurde bei einer Umsetzung die Folgereaktion zum tetrasubstituierten Pyrazol **175** beobachtet.

Diels-Alder Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalsen 99, 121

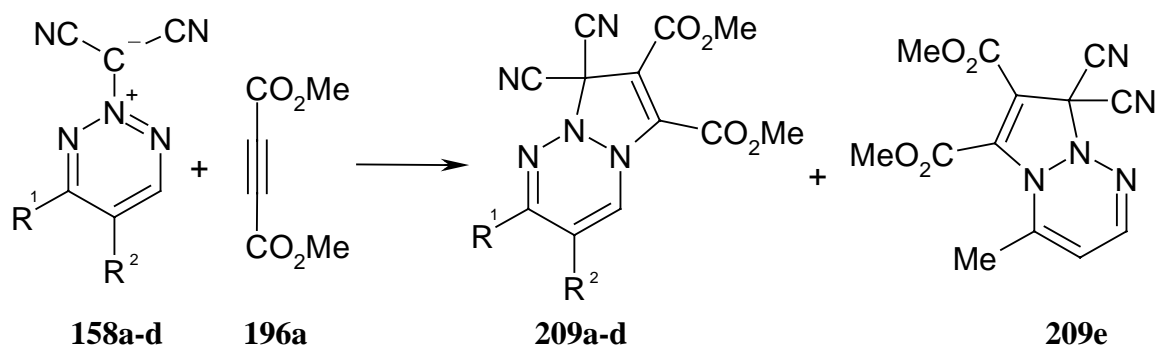
Obwohl die Verwendung von aktivierten Salzen im Falle der 1,2,4-Triazine zu einer leichteren Zugänglichkeit von Umsetzungsprodukten im Sinne einer *Diels-Alder* Reaktion geführt hat, konnten bei verschiedenen Reaktionen der *N*-Hydro- und 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **99**, **121** die gewünschten *Diels-Alder* Produkte nur in geringen Ausbeuten isoliert werden.



Die große Reaktivität der eingesetzten 1,2,3-Triaziniumsalsen **121** gegenüber den in Lösung vorliegenden Nukleophilen erweist sich hierbei als das größte Problem. Durch die Verwendung von alternativen Dienophilen ist eine synthetische Verknüpfung von 1,2,3-Triaziniumsalsen **121** zu Pyridinderivaten **179** durch eine *Diels-Alder* Reaktion denkbar.

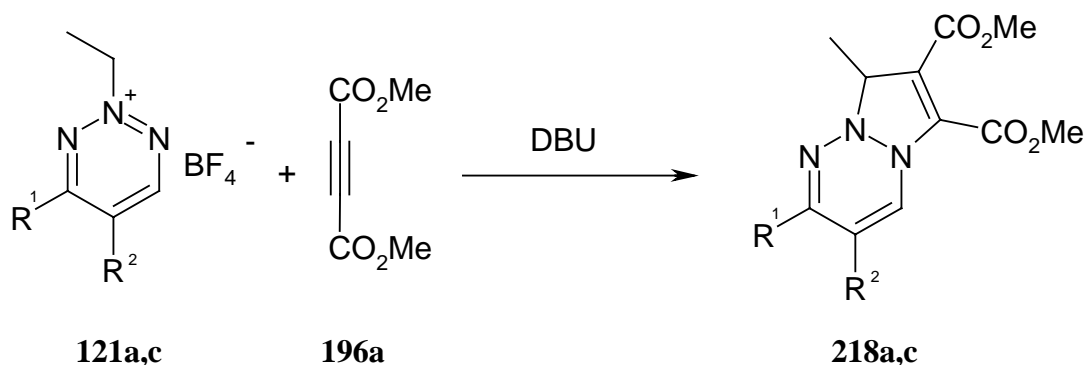
1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triazininiumsalzen **158**, **121**

Mit den dargestellten 2-Dicyanomethylyliden **158a-d** gelang die Synthese von stickstoffverbrückten Pyrazolo-[2.1-a] bzw. Pyrazolo-[1.2-b]-1,2,3-triazinen **209a-e** als erste Vertreter einer neuen heterocyclischen Verbindungsklasse.



Die dargestellten Pyrazolo-[2.1-a] bzw. Pyrazolo-[1.2-b]-1,2,3-triazine **209a-e** wurden vollständig charakterisiert. Die 1,3-dipolare Cycloaddition fand dabei vornehmlich an *N*-1/*C*-2 (Ylid) statt. Nur in einem Fall wurde ein *N*-3/*C*-2 1,3-dipolares Cycloadditionsprodukt **209e** isoliert.

Auch 2-Ethyl-1,2,3-triazininiumsalze **121a,c** ließen sich durch DBU (**156**) deprotonieren und so als Ylid im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu weiteren Vertretern der bislang unbekannten Pyrazolo-[2.1-a]-1,2,3-triazine **218** umsetzen.



Die Ausbeuten an isoliertem Pyrazolo-[2.1-a]-1,2,3-triazin **215a,c** liegen aber deutlich niedriger als im Fall der 2-Dicyanomethylylide **158a-d**.

IV Experimenteller Teil

Allgemeines

a) Physikalische Untersuchungsmethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

^1H -NMR (300 MHz):	Bruker AC 300 und ARX 300
^{13}C -NMR (75.7 MHz):	Bruker AC 300 und ARX 300
^1H -NMR (500 MHz):	Bruker AVANCE 500
^{13}C -NMR (125 MHz):	Bruker AVANCE 500
^{15}N -NMR (50.7 MHz):	Bruker AVANCE 500

Als interner Standard dient Tetramethylsilan für ^1H und ^{13}C -NMR Spektren sowie Nitromethan für ^{15}N -NMR Spektren. Bei ^1H -breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR Spektren wurden zusätzlich DEPT-Experimente durchgeführt. Die Signalmultiplizitäten (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, m_c = zentriertes Multiplett, br. = verbreitertes Signal; in den ^{13}C -Spektren werden mit q = quartäre Kohlenstoffatome gekennzeichnet), Intensitäten und Zuordnungen sind in Klammern angegeben. Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hertz (Hz) in Verbindung mit dem jeweiligen Signal auf eine Dezimalstelle genau angegeben. Zuordnungen erfolgten unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Verfahren, wie COSY, NOESY, TOCSY oder long-range-Experimenten.

Massenspektrometrie (MS):

Doppelt-Focusierendes Massenspektrometer Varian MAT 212 mit Datensystem Teknivent und kombinierter FD/EI-Quelle mit direkter Probeneinführung (Ionenquellentemperatur 200°C; Elektronenenergie 70 eV). Alle Angaben erfolgen in atomaren Masseneinheiten pro Elementarladung.

Infrarotspektroskopie (IR):

Nicolet FT-IR Impact 400 mit Datensystem Omnic 1.20 der Fa. Nicolet.

Röntgenstrukturanalyse:

Diffraktometer:	Nonius CAD4
Datenreduktion:	Stoe X-RED
Strukturlösung:	SHELXS-86 und SHELXS-97
Auswertung und Verfeinerung:	SHELXL-93 und SHELXL-97
Grafik:	PLUTON-93, ORTEP-III

Elementaranalyse (EA):

Perkin-Elmer CHN 240A und 240B.

Schmelzpunkte:

Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Schmelzpunktmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien, bestimmt und sind nicht korrigiert.

b) Chromatographie

Dünnschichtchromatographie:

Polygramm[®] SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel, Düren.

Polygramm[®] ALOX N/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel, Düren.

Die Chromatogramme wurden im Fluotestgerät (FLUOTEST UNIVERSAL, UV-A, UV-B Strahler für Dünnschichtchromatogramme der Fa. Heraeus, Hanau) ausgewertet. Der Nachweis von nicht-UV-aktiven Substanzen erfolgt in der Iodkammer.

Säulenchromatographie:

Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm, 70-230 mesh ASTM der Fa. Fluka, Deisenhofen.

Aluminiumoxid neutral Brockmann I der Fa. Macherey-Nagel, Düren.

Laufmittelsysteme (Lfm)

Laufmittelsystem 1 (Lfm. 1): Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 1:1

Laufmittelsystem 2 (Lfm. 2): Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 5:2

Laufmittelsystem 3 (Lfm. 3): Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 1:3

Laufmittelsystem 4 (Lfm. 4): Dichlormethan/Essigsäure-ethylester 20:1

Laufmittelsystem 5 (Lfm. 5): Dichlormethan/Essigsäure-ethylester 5:1

Laufmittelsystem 6 (Lfm. 6): Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 2:1

Laufmittelsystem 7 (Lfm. 7): Essigsäure-ethylester

c) Präparative Arbeiten

Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden gereinigt und ggf. absolutiert.

Ausgangsverbindungen

Nicht kommerziell erwerbbare, literaturbekannte Ausgangsverbindungen wurden im Allgemeinen nach den dort angegebenen Verfahren dargestellt und sind mit den entsprechenden Literaturziten versehen.

Arbeiten unter Schutzgas

Bei den entsprechenden Umsetzungen wurden die Reaktionsgefäße mit Inertgas (Argon oder Stickstoff) gespült und mit einem Heißluftfön intensiv ausgeheizt.

1 Darstellung der verwendeten 1,2,3-Triazine 56

1.1 Allgemeines

Die verwendeten Pyrazole wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt.

1.2 Aminierung

1.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aminierung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

Das zu aminierende Pyrazol (25 mmol) wird in 3.7 N Natriumhydroxid (50 – 100 mL) gelöst. Löst sich das Pyrazol nicht vollständig, wird solange Ethanol (20 – 50 mL) zugegeben, bis eine klare Lösung erhalten wird. Anschließend wird Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure portionsweise innerhalb von 1 h so zugegeben, daß die Temperatur 50°C nicht übersteigt (ggf. wird mit einem Eisbad gekühlt). Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und schließlich auf Wasser (100 mL) gegeben, um ausgefallenes Natriumsulfat zu lösen. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (4 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung für die Oxidation eingesetzt.

IR-Spektroskopische Kontrolle des Produktes zeigt das Vorhandensein der Aminogruppe an.

1.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aminierung mit *O*-Mesitylensulfonylhydroxylamin (75)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Reaktionsgefäß wird unter Schutzgasatmosphäre Natriumhydrid (40 mmol) in abs. THF (50 mL) suspendiert und mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Das zu aminierende Pyrazol (32 mmol) wird in abs. THF (120 mL) gelöst und innerhalb von 2 h zu der Suspension getropft. Es ist Wasserstoffentwicklung beobachtbar. Nach Beendigung der

Wasserstoffentwicklung wird in Toluol (100 mL) gelöstes, frisch hergestelltes MSH (**75**, 40 mmol) innerhalb von 30 min. bei 0°C zugetropft und anschließend noch 15 min. bei 0°C gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Aufarbeitung des Filtrats, mit Lfm. 1 liefert die beiden 1-Aminopyrazolisomeren in reiner Form.

1.2.2.1 Darstellung von 1-Amino-pyrazol-3(5)-carbonsäure-ethylester (**74e**)

Entsprechend der allg. Arbeitsvorschrift wird 1*H*-Pyrazol-3(5)-carbonsäure-ethylester (**64e**, 4.27 g, 32.0 mmol) in abs. THF (120 mL) gelöst und innerhalb von 2 h zu der Suspension aus Natriumhydrid (0.96 g, 40.0 mmol) in abs. THF (50 mL) getropft. MSH (**75**, 8.70 g, 40.0 mmol) wird in Toluol (100 mL) gelöst und bei 0°C langsam zu dem deprotonierten Pyrazol **64e** getropft.

1.Fraktion ($R_f = 0.5$)

1.03 g (22 %) 1-Amino-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (**74e**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3340, 3259, 2983, 1715, 1518, 1317, 1090, 759 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.29$ (d, 1 H, $^3J_{4,5} = 2.2 \text{ Hz}$, 5-H), 6.73 (d, 1 H, $^3J_{4,5} = 2.2 \text{ Hz}$, 4-H), 5.95 (br. s, 2 H, NH_2 , mit D_2O austauschbar), 4.36 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.38 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 160.40$ (q, C=O), 134.07 (C-5), 127.29 (q, C-3), 109.10 (C-4), 61.35 ($-\text{CH}_2-$), 14.22 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 156 [$\text{M}^+ + 1$] (8), 155 [M^+] (85), 127 (23), 109 (100), 71 (11), 53 (47).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (155.16):	[%]	C	H	N
Ber.	46.45	5.85	27.08	
Gef.	46.32	5.96	27.04	

Die Position der Estergruppierung wurde durch (H,H)-NOESY NMR-Experimente bestimmt (keine Kopplung zwischen $-\text{NH}_2$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

2.Fraktion ($R_f = 0.27$):

800 mg (17 %) 1-Amino-pyrazol-5-carbonsäure-ethylester (**74e**) als leicht gelblicher Feststoff mit Schmelzpunkt 115°C (Essigester).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3340, 3259, 2983, 1715, 1518, 1317, 1090, 759 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.86$ (d, 1 H, $^3J_{3,4} = 2.4 \text{ Hz}$, 3-H), 6.75 (d, 1 H, $^3J_{3,4} = 2.4 \text{ Hz}$, 4-H), 6.04 (br. s, 2 H, $-\text{NH}_2$, mit D_2O austauschbar), 4.30 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.29 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 Mhz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 160.68$ (C=O), 142.48 (q, C-5), 129.95 (C-3), 107.33 (C-4), 59.92 ($-\text{CH}_2-$), 14.13 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 156 [$\text{M}^+ + 1$] (10), 155 [M^+] (72), 126 (25), 109 (100), 58 (15), 53 (35).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (155.16):	[%]	C	H	N
Ber.	46.45	5.85	27.08	
Gef.	46.28	5.89	27.19	

Die Position der Estergruppierung wurde durch (H,H)-NOESY-NMR Experimente bestimmt (Kopplung zwischen $-\text{NH}_2$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Gruppe sichtbar).

1.3 Oxidation**1.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Oxidation von Aminopyrazolen **74** zu 1,2,3-Triazinen **56****

Das aminierte Pyrazol **74** (21.5 mmol) wird in Chloroform (200 mL) gelöst und ggf. in einem Doppelmantelgefäß mittels Kryostat auf 0-5°C gekühlt. Natrium-*meta*-periodat (43.0 mmol) wird in Wasser (250 mL) gelöst und ggf. ebenfalls auf 0°C gekühlt. Die Chloroformphase wird anschließend mit Wasser (50 mL) überschichtet. Auf diese wässrige Phase wird nun vorsichtig Natrium-*meta*-periodatlösung gegeben. Dabei ist darauf zu achten, daß es möglichst zu keiner Durchmischung der Chloroform- und der Natrium-*meta*-periodatphase kommt. Dieses Zwei-Phasen-Gemisch wird dann 2-5 d bei Raumtemperatur oder 0-5°C gerührt. Anschließend wird die Chloroformphase abgetrennt und die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Aufarbeitung mit Lfm. 1 liefert die 1,2,3-Triazine **56**.

1.3.1.1 Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**)

Diese Verbindung ist literaturbekannt^[11]. Die gemessenen ¹⁵N-NMR-Spektren stellen jedoch eine Datenergänzung dar.

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, d₆-Aceton): δ_N = 83.14 (N-1, N-3), 8.32 (N-2).

1.3.1.2 Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**)

Analog der all. Arbeitsvorschrift wird das 1-Amino-4-phenylpyrazol (**74c**, 3.42 g, 21.5 mmol) in Chloroform (250 mL) gelöst bei Raumtemperatur mit in Wasser (300 mL) gelöstem Natrium-*meta*-periodat (9.20 g, 43.0 mmol) überschichtet. Nach 3 d wird aufgearbeitet.

1.Fraktion (R_f = 0.51):

1.82 g (54 %) leicht gelbliche Kristalle mit Schmelzpunkt 145°C (Diethylether).

IR-Spektrum (KBr): ν = 3091, 3048, 1562, 1516, 1366, 780, 700, 666 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H = 9.25 (s, 2 H, 4-H, 6-H), 7.69-7.63 (m, 2 H, Ph), 7.55-7.51 (m, 3 H, Ph).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃): δ_C = 147.40 (C-4, C-6), 131.42 (Ph), 130.98 (q, Ph), 130.11 (Ph), 129.71 (q, C-5), 127.26 (Ph).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, DMSO-d₆): δ_N = 71.48 (N-1, N-3), 10.62 (N-2).

EIMS (70 eV): m/z (%) = 158 [$M^+ + 1$] (2), 157 [M^+] (12), 129 (72), 102 (100), 87 (14), 76 (72), 63 (49), 50 (64), 39 (35).

C₉H₇N₃ (157.17):	[%]	C	H	N
	Ber.	68.78	4.49	26.73
	Gef.	68.81	4.52	26.67

2.Fraktion ($R_f = 0.35$)

950 mg (19 %) nicht umgesetztes 1-Amino-4-phenylpyrazol (**74c**) als gelbliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

1.3.1.3 Darstellung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (56e)

Entsprechend der allg. Arbeitsvorschrift wird 1-Amino-pyrazol-3(5)-carbonsäure-ethylester (**74e**, 1.87 g, entspr. 1.07 mg 3-Ester und 0.80 mg 5-Ester, 12.0 mmol) in Chloroform (250 mL) gelöst, auf 5°C gekühlt und mit in Wasser (250 mL) gelöstem Natrium-*meta*-periodat (5.16 g, 24.0 mmol) überschichtet. Nach 2 d bei 5°C wird aufgearbeitet.

1.Fraktion ($R_f = 0.53$)

400 mg (38 %) nicht umgesetzter 1-Amino-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (**74e**) als gelbliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2.Fraktion ($R_f = 0.29$)

790 mg (99 %) nicht umgesetzter 1-Amino-pyrazol-5-carbonsäure-ethylester (**74e**) als gelblicher Feststoff. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.Fraktion ($R_f = 0.19$)

630 mg (61 %*) 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) als farbloser Feststoff mit Schmelzpunkt 94°C (Diethylether).

* Ausbeute bezogen auf eingesetzten 1-Amino-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (**74e**).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3055, 2989, 1738, 1699, 1557, 1302, 1177, 1019, 733 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.27$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.7 \text{ Hz}$, 6-H), 7.96 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.7 \text{ Hz}$, 5-H), 4.51 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.42 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 162.86$ (q, C=O), 151.45 (C-6), 149.28 (q, C-4), 117.59 (C-5), 63.67 (-CH₂-), 14.23 (-CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 125 [$\text{M}^+ - 28$] (1), 96 (11), 95 (100), 68 (15), 52 (11).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (153.14): ber. [%] C: 47.06, H: 4.61, N: 27.44; gef. C: 47.28, H: 4.70, N: 27.38.

2 Umsetzung der 1,2,3-Triazine **56** mit C-Nukleophilen

2.1 Umsetzung der Triazine **56a,b,e** mit Indol

Das eingesetzte 1,2,3-Triazin **56** (0.75 mmol) wird in dem angegebenen Lösungsmittel (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Indolen **46** (0.75 mmol) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 16 h auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 3 d wird die Umsetzung abgebrochen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Aufarbeitung mit Lfm. 1 liefert die eingesetzten Edukt in quantitativer Ausbeute. Umsetzungsprodukte sind nicht zu beobachten.

3 Aktivierung der 1,2,3-Triazine **56** durch Acylierung

3.1 Umsetzungen mit Trifluoressigsäureanhydrid

3.1.1 Umsetzungen ohne Zugabe eines Nukleophils

Das verwendete 1,2,3-Triazin **56a,b,c** (0.72 mmol) wird in dem angegebenen Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril) (5 mL) gelöst und mit einem Eisbad bzw. einer Aceton/Trockeneismischung auf -20°C (Dichlormethan, Chloroform) bis 0°C (Acetonitril) gekühlt. Zu der gekühlten Lösung wird langsam die stark verdünnte Trifluoressigsäureanhydridlösung des gleichen Lösungsmittels (TFEA (0.1 mL) im Lösungsmittel (5 mL)) getropft. Dabei ist sofort eine heftige Reaktion zu beobachten und die Reaktionsmischung färbt sich schwarz. Das 1,2,3-Triazin **56a,b,c** läßt sich nach wenigen Sekunden dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisen, aus dem komplexen Produktgemisch lassen sich jedoch keine Verbindungen isolieren.

Im ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) des Produktgemisches treten keine 1,2,3-Triazinprotonen auf, so daß von einer Zersetzung des Ringsystems ausgegangen werden muß.

3.1.2 Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils

1,2,3-Triazin **56a,c** (120 mg, 0.76 mmol) wird mit Indol (**46a**, 90 mg, 0.75 mmol) versetzt in Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird stark verdünnte und ebenfalls auf 0°C gekühlte Trifluoressigsäureanhydridlösung (TFEA (0.1 mL) in Dichlormethan (20 mL)) innerhalb von 1.5 h getropft. Dabei ist dünnschichtchromatographisch die Bildung mehrerer neuer Produktflecken zu beobachten. Nach Beendigung der Zugabe wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Lfm. 1 und Lfm. 2) aufgearbeitet.

Ausbeute: Aus dem Gemisch läßt sich nur das nicht umgesetzte Indol (**46a**) in 45 % Ausbeute abtrennen. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.2 Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid

3.2.1 Umsetzungen ohne Zugabe eines Nukleophils

Die phenylsubstituierten 1,2,3-Triazine **56a,c** (90 mg, 0.57 mmol) werden in Dichlormethan (1 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Essigsäureanhydrid (0.05 mL) versetzt. Da sich nach 1 h bei RT keine Umsetzung feststellen läßt, wird noch 1 h bei Siedetemperatur erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.6-0.8$)

Komplexes, nicht weiter auftrennbares Produktgemisch. Im IR-Spektrum sind bei $\tilde{\nu} = 1660\text{ cm}^{-1}$ Banden einer Amidgruppe sichtbar und das $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) zeigt neben den 1,2,3-Triazinsignalen zusätzliche Methylgruppen bei $\delta_{\text{H}} = 2.1 - 2.4$. Dies kann zumindest als Hinweis auf die Bildung acetylierter 1,2,3-Triazine (**89**) gewertet werden.

2.Fraktion: ($R_f = 0.40$)

Nicht umgesetztes 1,2,3-Triazin **56a,c** (30-40 %). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.2.2 Umsetzungen unter Zugabe eines Nukleophils**3.2.2.1 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a)**

4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 108 mg, 0.68 mmol) und Indol (**46a**, 164 mg, 1.40 mmol) werden in Dichlormethan (3 mL) gelöst und mit Essigsäureanhydrid (0.2 mL) versetzt. Anschließend wird zum Sieden erhitzt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 4 d wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

69.0 mg (42 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2.Fraktion: ($R_f = 0.58$)

14.0 mg (8 %) 3-(1'*H*-Indol-3'-yl)-1-phenyl-propenon (**92**) als rötlicher Feststoff mit Schmp. 71°C.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3401, 3054, 2919, 1701, 1685, 1654, 1450, 1219, 743 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -Aceton): $\delta_{\text{H}} = 11.00$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.43-8.00 (m, 3 H, Het-H, 2-H), 7.73 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 15.5 \text{ Hz}$, 3-H), 7.57-7.54 (m, 5 H, Ph-H, Het-H), 7.27-7.25 (m, 3 H, Ph-H, Het-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, d_6 -Aceton): $\delta_{\text{C}} = 179.85$ (q, C=O), 139.89 (C-2), 130.81 (q, Ph) 133.60, 129.80, 129.39 (Ph), 133.08, 126.91 (q, C-3a', C-7a'), 126.91, 124.15, 122.50, 121.71 (C-2', C-4', C-5', C-6'), 117.68 (C-3), 113.58 (C-7').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248 [$\text{M}^+ + 1$] (18), 247 [M^+] (100), 219 (15), 218 (43), 170 (65), 141 (12), 117 (65), 115 (57), 77 (49), 51 (19), 28 (66).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$ (247.30): ber. [%] C: 82.57, H: 5.30, N: 5.66; gef. C: 82.85, H: 5.52, N: 5.34

Die Zuordnung erfolgte durch (H,H)-COSY und (H,C)-COSY NMR Experimente.

3. Fraktion: ($R_f = 0.42$)

10.0 mg (9 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4. Fraktion: ($R_f = 0.35$)

30.0 mg (23 %) *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3293, 1713, 1643, 1523, 1259, 1157 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 11.40$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 9.41 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 2.1 \text{ Hz}$, 3-Ha), 9.23 (d, 0.5 H, $^3J_{2,3} = 8.3 \text{ Hz}$, 3-Hb), 7.43-7.31 (m, 8 H, Pha,b), 7.13 (d, 0.5 H, $^3J_{2,3} = 8.3 \text{ Hz}$, 2-Hb), 5.58 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 2.1 \text{ Hz}$, 2-Ha), 2.14 (s, 3 H, -CH₃a), 2.06 (s, 1.5 H, -CH₃b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 193.95$ (C-3a), 191.29 (C-3b), 169.21 (q, C=Oa), 169.08 (q, C=Ob), 155.57 (q, C-1a), 155.11 (q, C-1b), 135.12 (q, Ph a), 123.02 (q, Ph b), 139.71, 130.32, 129.48, 129.02, 128.81, 127.58 (Ph), 115.40 (C-2b), 108.54 (C-2a), 25.09 (-CH₃), 25.01 (-CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 189 [M^+] (7), 161 (81), 160 (84), 146 (100), 119 (49), 104 (33), 102 (41), 91 (25), 77 (33), 69 (19), 51 (27), 43 (95).

C₁₁H₁₁NO₂ (189.22): [%]	C	H	N
Ber.	69.83	5.86	7.40
Gef.	70.02	5.93	7.39

Die *cis*-Form (a) der Verbindung **91** liegt im Verhältnis 2:1 zu der *trans*-Form (b) vor. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte durch zweidimensionale NMR-Experimente.

5. Fraktion: ($R_f = 0.25$)

23.0 mg (12 %) *N*-[1-(1'-*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamid (**93a**) als farblose Kristalle mit Schmp. 216°C.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3407, 3386, 3304, 1647, 1522, 1370, 744, 695 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -Aceton): $\delta_{\text{H}} = 10.18$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.69 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.58 (m, 1 H, Het-H), 7.39-7.23 (m, 7 H,

Ph-H, Het-H), 7.00 (m, 1 H, Het-H), 6.90 (m, 1 H, Het-H), 6.33 (m, 1 H, 1-H), 1.93 (s, 3 H, -CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 289 [M⁺+1] (14), 288 [M⁺] (62), 273 (12), 246 (60), 245 (100), 229 (34), 202 (24), 169 (10), 143 (6), 128 (28), 77 (13), 43 (45).

C₁₉H₁₆N₂O (288.35):	[%]	C	H	N
Ber.		79.14	5.59	9.71
Gef.		79.21	5.58	9.75

Von dieser Verbindung wurde eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (s. S. 33).

3.2.2.2 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56b) mit Indol (46a)

4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 118 mg, 1.24 mmol) und Indol (**46a**, 170 mg, 1.45 mmol) werden in Dichlormethan (6 mL) gelöst und mit Essigsäureanhydrid (0.1 mL) versetzt. Anschließend wird zum Sieden erhitzt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 18 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 3 aufgetrennt.

1. Fraktion: (R_f = 0.91)

122 mg (72 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: (R_f = 0.51)

20.0 mg (7 %) *N*-[1-(1'-*H*-Indol-3'-yl)-3-but-2-ynyl]-acetamid (**93b**) als farbloses Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3295, 3056, 1718, 1652, 1529, 1258, 1157, 748 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H = 12.41 (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 8.23 (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 7.71-7.68 (m, 1 H, Het-H), 7.41-7.34 (m, 2 H, Het-H), 7.25-7.13 (m, 3 H, Het-H), 5.89 (m, 1 H, 1-H), 2.40 (s, 3 H, -CH₃), 2.19 (s, 3 H, -CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 [M⁺+1] (26), 226 [M⁺] (100), 211 (41), 183 (65), 168 (46), 167 (72), 156 (30), 139 (27), 129 (11), 118 (26), 109 (55), 89 (17), 66 (22), 51 (9), 43 (91).

C₁₄H₁₄N₂O (226.28): [%]	C	H	N
Ber.	74.31	6.24	12.38
Gef.	74.57	6.51	12.35

3. Fraktion: ($R_f = 0.41$)

22.0 mg (14 %) *N*-(1-Methyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3238, 3064, 2967, 1652, 1552, 1266, 806, 751 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 12.10$ (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 9.16 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 2.1 \text{ Hz}$, 3-H), 5.33 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 2.1 \text{ Hz}$, 2-H), 2.28 (s, 3 H, -CH₃), 2.07 (s, 3 H, -CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 128 [$M^+ + 1$] (5), 127 [M^+] (52), 112 (26), 98 (15), 84 (100), 55 (62), 43 (80).

C₆H₉NO₂ (127.14): [%]	C	H	N
Ber.	56.68	7.13	11.02
Gef.	57.01	7.34	11.15

4. Fraktion: ($R_f = 0.28$)

52.0 mg (44 %) nicht umgesetztes 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.2.2.3 Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (56c) mit Indol (46a)

5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 120 mg, 0.76 mmol) und Indol (**46a**, 180 mg, 1.54 mmol) werden in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.2 mL) versetzt. Es wird 3 d zum Sieden erhitzt. Da dünnschichtchromatographisch noch keine relevante Menge an Produkt erkennbar ist, wird nach 3 d nochmals Acetanhydrid (0.2 mL) zugegeben und nochmals 4 d zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.92$)

175 mg (97 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.48$)

67.0 mg (56 %) nicht umgesetztes 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.31$)

26.0 mg (18 %) *N*-(2-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**95**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3319, 3060, 2963, 2928, 1721, 1629, 1482, 1250, 1118, 801, 716 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.42$ (s, 1 H, 3-H), 7.79 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.54-7.29 (m, 3 H, Ph-H), 7.17-7.04 (m, 2 H, Ph-H), 4.14 (m, 1 H, 1-H), 1.94 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 190.75$ (C-3), 167.82 (q, C=O), 141.90 (C-1), 130.59 (q, Ph), 129.45, 129.13, 128.13 (Ph), 124.75 (q, C-2), 23.71 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 [$\text{M}^+ + 1$] (6), 189 [M^+] (36), 149 (66), 130 (12), 118 (40), 102 (81), 91 (39), 77 (11), 71 (17), 57 (33), 43 (100).

C₁₁H₁₁NO₂ (189.22): [%]	C	H	N
Ber.	69.83	5.86	7.40
Gef.	70.07	6.02	7.26

4. Fraktion: ($R_f = 0.21$)

15.0 mg eines, bisher nicht identifizierten, rötlichen Öls.

3.2.2.4 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit *N,N*-Dimethylanilin (36b)

4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 112 mg, 0.71 mmol) und *N,N*-Dimethylanilin (**36b**, 110 mg, 0.91 mmol) werden in Dichlormethan (6 mL) bzw. Chloroform (6 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.06 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 2 d bei Siedetemperatur abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.67$)

105 mg (96 %) nicht umgesetztes *N,N*-Dimethylanilin (**36b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.47$)

50.0 mg (45 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.32$)

42.0 mg (31 %) *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91a**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.2.2.5 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56a) mit *N,N*-Dimethylanilin (36b)

4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 191 mg, 2.01 mmol) und *N,N*-Dimethylanilin (**36b**, 245 mg, 2.02 mmol) werden in Dichlormethan (6 mL) bzw. Chloroform (6 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.1 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 2 d bei Siedetemperatur abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

240 mg (98 %) nicht umgesetztes *N,N*-Dimethylanilin (**36b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.35$)

25.0 mg (10 %) *N*-(1-Methyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91b**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.25$)

101 mg (53 %) nicht umgesetztes 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.3 Umsetzungen mit Acetylchlorid

3.3.1 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) mit *N,N*-Dimethylanilin (**36b**)

4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 102 mg, 0.65 mmol) und *N,N*-Dimethylanilin (**36b**, 107 mg, 0.84 mmol) werden in Dichlormethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit in Dichlormethan (5 mL) gelöstem Acetylchlorid (60 mg, 0.76 mmol) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Da nach 3 d bei Raumtemperatur keine Umsetzung festzustellen ist, wird auf Siedetemperatur erhitzt. Nach weiteren 3 d wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.71$)

100 mg (99 %) nicht umgesetztes *N,N*-Dimethylanilin (**36b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.42$)

56.0 mg (54 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.31$)

16.0 mg (13 %) *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91a**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3.3.2 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**) mit *N,N*-Dimethylanilin (**36b**)

4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 120 mg, 1.26 mmol) und *N,N*-Dimethylanilin (**36b**, 160 mg, 1.32 mmol) werden in Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit in Dichlormethan (5 mL) gelöstem Acetylchlorid (100 mg, 1.27 mmol) versetzt. Nach 3 d bei Siedetemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$)

140 mg (88 %) nicht umgesetztes *N,N*-Dimethylanilin (**36b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.33$)

18.0 mg (11 %) *N*-(1-Methyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91b**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.24$)

54.0 mg (45 %) nicht umgesetztes 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4 Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Protonierung

4.1 Protonierung durch Trifluoressigsäure

4.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen der 1,2,3-Triazine 56a-c mit Trifluoressigsäure unter Nukleophilzugabe

Das 1,2,3-Triazin (**56**, 0.50 mmol) wird zusammen mit Indol (**46a**, 0.50 mmol) in dem entsprechenden Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform) (5 mL) gelöst und bei - 20°C (bzw. Raumtemperatur) mit im gleichen Lösungsmittel gelöster Trifluoressigsäure (0.1 mL) versetzt. Es ist sofort eine Verfärbung der Reaktionsmischung nach dunkelblau bis schwarz zu beobachten. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 1 - 2 h abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 aufgearbeitet.

Bei allen durchgeführten Umsetzungen mit den 1,2,3-Triazinen **56a-c** erhielten wir lediglich ein nicht auftrennbares Produktgemisch.

4.2 Protonierung mit Essigsäure

4.2.1 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a) ohne Lösungsmittel

4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 100 mg, 0.63 mmol) und Indol (**46a**, 74 mg, 0.63 mmol) werden in Essigsäure konz. (2 mL) gelöst und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Chloroform (5 mL) gelöst und mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen (4 x 10 mL) bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm.1 aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.77$)

12.0 mg (16 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.38$)

18.0 mg (15%) *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91a**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4.2.2 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (56a) mit Indol (46a)

4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 110 mg, 0.70 mmol) und Indol (**46a**, 82 mg, 0.70 mmol) werden in Dichlormethan (3 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Essigsäure (1 mL) versetzt. Die Reaktion wird 18 h bei Raumtemperatur und anschließend weitere 18 h bei Siedetemperatur gerührt und dabei dünnschichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wird mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (4 x 10 mL) gewaschen bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.80$)

20.0 mg (25 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.41$)

13.0 mg (14 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.28$)

90.0 mg (68 %) *N*-(1-Phenyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91a**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4.2.3 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazin (56b) mit Indol (46a)

4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 70 mg, 0.74 mmol) und Indol (**46a**, 86 mg, 0.74 mmol) werden in Dichlormethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Essigsäure (1 mL) versetzt. Die Reaktion wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und dabei dünnschichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wird mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (4 x 10 mL) gewaschen bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.78$)

23.0 mg (27 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.31$)

28.0 mg (30 %) *N*-(1-Methyl-3-oxo-propenyl)-acetamid (**91b**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.20$)

15.0 mg (21 %) nicht umgesetztes 4-Methyl-1,2,3-triazin (**91b**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4.3 Protonierung mit Tetrafluorborwasserstoffsäure**4.3.1 Darstellung von *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroboraten 99****4.3.1.1 Darstellung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (99a)**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 272 mg, 1.73 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) gelöst. Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (54%, 0.2 mL) wird in abs. Chloroform (5 mL) gelöst und langsam zugetropft. Sofort nach der ersten Zugabe fällt ein farbloser Feststoff aus, welcher unmittelbar nach Beendigung der Zugabe unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert, mit abs. Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

386 mg (92%) *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**) als farbloser Feststoff. Die Substanz zersetzt sich bei 94°C.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3303, 2974, 2561, 2110, 1592, 1571, 1451, 1082, 751 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 13.10$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.77 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.7 \text{ Hz}$, 6-H), 8.33 - 8.27 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.72 - 7.67 (m, 4 H, *meta*, *para*-Ph-H + 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 163.53$ (q, C-4), 149.48 (C-6), 135.77, 131.05, 130.24 (Ph), 134.44 (q, Ph), 116.96 (C-5).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 159 [$\text{K}^+ + 1$] (6), 158 [K^+] (18), 157 [$\text{K}^+ - 1$] (100), 102 (1), 78 (20).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3^+ \text{BF}_4^-$ (244.99): aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

4.3.1.2 Darstellung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 250 mg, 1.59 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) gelöst. Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (54%, 0.2 mL) wird in abs. Chloroform (5 mL) gelöst und langsam zugetropft. Sofort nach der ersten Zugabe fällt ein farbloser Feststoff aus, welcher unmittelbar nach Beendigung der Zugabe unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert, mit abs. Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

335 mg (88 %) *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) als leicht gelbliche Kristalle mit Schmelzpunkt 126°C.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3287, 3037, 2510, 2101, 1555, 1308, 1068, 779, 769 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{H}} = 11.88$ (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 10.04 (s, 2 H, 4-H, 6-H), 8.15-8.13 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.85-7.72 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{C}} = 153.24$ (C-4, C-6), 139.93 (q, C-5), 132.06, 131.59, 130.56 (Ph), 131.92 (q, Ph).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 158 [K^+] (19), 157 [$\text{K}^+ - 1$] (100), 68 (36).

C₉H₈N₃⁺ BF₄⁻ (244.99): aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

4.3.1.3 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 4(5)-Methyl-1,2,3-triazine **56b,d** mit Tetrafluorborwasserstoffsäure

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das methylysubstituierte 1,2,3-Triazin (**56b,d**, 200 mg, 2.10 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) gelöst. Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (54%, 0.2 mL) wird in abs. Chloroform (5 mL) gelöst und langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 5 d bei -20°C aufbewahrt. Dünnschichtchromatographisch läßt sich eine Umsetzung zu einem neuen Produkt feststellen, welches sich jedoch nicht kristallisieren läßt. Für die weiteren Umsetzungen wird die so erhaltene Reaktionsmischung eingesetzt.

4.3.1.4 Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylesters (56e) mit Tetrafluorborwasserstoffsäure

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylesters (**56e**, 100 mg, 0.65 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) gelöst. Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (54%, 0.01 mL) wird in abs. Chloroform (5 mL) gelöst und langsam zugetropft. Sofort nach der ersten Zugabe ist eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung zu beobachten und aus der Reaktionsmischung können keine Produkte mehr isoliert werden.

4.3.2 Umsetzungen der *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate **99** mit Nukleophilen

4.3.2.1 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**) mit Indol (**46a**)

Zu einer Lösung von Indol (**46a**, 48 mg, 0.41 mmol) in Acetonitril (2 mL) wird eine Lösung aus *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**, 99 mg, 0.41 mmol) in Acetonitril (4 mL) bei Raumtemperatur langsam getropft. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 3 d abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der lösliche Rückstand in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt. Der unlösliche Feststoff wird i. Vak. getrocknet.

Ausbeute:

59.0 mg eines nicht löslichen rötlichen Feststoffs. Die Zusammensetzung konnte bisher nicht ermittelt werden.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3359, 3250, 1603, 1577, 1481, 1399, 1235, 1035, 747 \text{ cm}^{-1}$.

1. Fraktion: ($R_f = 0.74$)

7.00 mg (15 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.68$)

8.00 mg (8 %) 3-(1*H*-Indol-3'-yl)-1-phenyl-allylimin (**101a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3408, 2963, 1456, 1262, 801, 741 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 10.10$ (br. s, 1 H, -NH, mit D_2O austauschbar), 8.80 (br. s, 1 H, -NH, mit D_2O austauschbar), 8.37-8.08 (m, 3 H, Ph-H, Het-H), 7.54-7.01 (m, 8 H, Ph-H, Het-H, 3-H), 5.91 (m, 1 H, 2-H).

MS (EI, 70 eV, 230°C): m/z (%) = 247 [$\text{M}^+ + 1$] (3), 246 [M^+] (10), 245 [$\text{M}^+ - 1$] (13), 130 (10), 117 (65), 105 (33), 89 (31), 77 (57), 63 (36), 51 (100), 39 (31).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$: 246.1157 gef.: 246.1171 Abw. 1.4 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.45$)

11.0 mg (18 %) 3-Amino-3-phenyl-propenal (**100a**) als leicht rötliche Kristalle mit Schmp. 68°C (Essigsäure-ethylester).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3323, 3168, 2963, 1616, 1533, 1400, 1261, 801, 694 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 10.04$ (br. s, 2 H, -NH₂, mit D_2O austauschbar), 9.30 (d, 1 H, $^3J_{1,2} = 2.3 \text{ Hz}$, 1-H), 7.59-7.55 (m, 2 H, Ph-H), 7.50-7.42 (m, 3 H, Ph-H), 5.44 (d, 1 H, $^3J_{1,2} = 2.3 \text{ Hz}$, 2-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 148 [$\text{M}^+ + 1$] (9), 147 [M^+] (83), 146 [$\text{M}^+ - 1$] (100), 117 (12), 102 (38), 91 (26), 77 (27), 51 (29), 28 (63).

4.3.2.2 Umsetzung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit Indol (**46a**)

Zu einer Lösung von Indol (**46a**, 48 mg, 0.41 mmol) in Acetonitril (5 mL) wird eine Lösung aus *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**, 100 mg, 0.41 mmol) in Acetonitril (5 mL) bei 0°C langsam zugetropft. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 16 h abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der lösliche Rückstand in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt. Der unlösliche Feststoff wird i. Vak. getrocknet.

Ausbeute:

71.0 mg eines nicht löslichen rötlichen Feststoffs mit Schmp. 147-162°C. Die Zusammensetzung konnte bisher nicht ermittelt werden.

1. Fraktion: ($R_f = 0.76$)

18.0 mg (38 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.64$)

6.00 mg (6 %) 3-(1*H*-Indol-3'-yl)-2-phenyl-allylimin (**101b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3414, 2962, 2924, 1618, 1561, 1261, 801, 748 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 11.02$ (br. s, 1 H, -NH, mit D_2O austauschbar), 8.69 (br. s, 1 H, -NH, mit D_2O austauschbar), 8.55-8.41 (m, 3 H, Ph-H, Het-H), 7.76-7.48 (m, 8 H, Ph-H, Het-H, 3-H), 4.78 (s, 1 H, 2-H).

MS (EI, 70 eV, 230°C): m/z (%) = 247 [$\text{M}^+ + 1$] (8), 246 [M^+] (29), 245 [$\text{M}^+ - 1$] (27), 171 (9), 130 (20), 117 (71), 105 (44), 89 (28), 77 (60), 63 (54), 51 (100), 39 (42).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$: 246.1157 gef.: 246.1185 Abw. 2.8 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.42$)

21.0 mg (35 %) 3-Amino-2-phenyl-propenal (**100b**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 82°C (Essigsäure-ethylester).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3408, 2963, 1671, 1455, 1335, 741 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.95$ (br. s, 2 H, -NH₂, mit D_2O austauschbar), 9.23 (s, 1 H, H-1), 7.51-7.48 (m, 2 H, Ph-H), 7.42-7.38 (m, 3 H, Ph-H), 5.35 (s, 1 H, 3-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 148 [$\text{M}^+ + 1$] (9), 147 [M^+] (100), 146 [$\text{M}^+ - 1$] (77), 117 (13), 102 (35), 91 (25), 77 (26), 69 (16), 51 (18), 41 (24).

4.3.2.3 Umsetzungen der postulierten 4(5)-Methyl-1,2,3-triaziniumsalze **99c,d**

Die unter **4.3.1.3** erhaltene Reaktionsmischung wird auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung aus Indol (**46a**, 240 mg, 2.10 mmol) in Chloroform (8 mL) versetzt. Es tritt sofort eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein. Aus dem komplexen Produktgemisch konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

4.3.2.4 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**) mit Dimethylresorcin (**84b**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**, 209 mg, 1.32 mmol) in Acetonitril (4 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Dimethylresorcin (**84b**, 183 mg, 1.32 mmol) in Acetonitril (2 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 3 d abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.80$)

152 mg (83 %) nicht umgesetztes Dimethylresorcin (**84b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

5.00 mg (5 %) 5-(2',4'-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-1,2,3-triazin (**56g**) als leicht gelbliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 2963, 1615, 1506, 1209, 757, 695 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.92$ (s, 1 H, H-6), 7.52-7.30 (m, 5 H, Ph-H), 7.06 (d, 1 H, $^3J_{5',6'} = 8.4 \text{ Hz}$, 6'-H), 6.50 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 8.4 \text{ Hz}$, $^4J_{5',3'} = 2.3 \text{ Hz}$, 5'-H), 6.33 (d, 1 H, $^4J_{3',5'} = 2.3 \text{ Hz}$, 3'-H), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 3.30 (s, 3 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 162.30$ (q, C-4), 151.35 (C-6), 158.47, 157.39 (q, C-2', C-4'), 131.42, 130.12, 128.87, 128.44 (Ph), 127.37 (q, Ph), 105.73 (q, C-5), 100.10 (q, C-1'), 57.49, 56.20 (OCH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 294 [M^++1] (1), 293 [M^+] (11), 265 (3), 238 (100), 223 (7), 195 (22), 180 (7), 162 (44), 152 (34), 119 (26), 105 (16), 77 (24), 63 (11), 51 (18), 39 (12).

HRMS (EI): ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$: 293.1164 gef.: 293.1158 Abw.: - 0.6 mmu

3. Fraktion: (R_f = 0.44)

18 mg (9 %) 3-Amino-3-phenyl-propenal (**100a**) als rötliche Kristalle mit Schmelzpunkt 68°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4.3.2.5 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (99a**) mit *N,N*-Dimethylanilin (**36b**)**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**, 348 mg, 1.43 mmol) in abs. Acetonitril (10 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus *N,N*-Dimethylanilin (**36b**, 172 mg, 1.42 mmol) in Acetonitril (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 3 d abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

1. Fraktion: (R_f = 0.73)

165 mg (96 %) nicht umgesetztes *N,N*-Dimethylanilin (**36b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: (R_f = 0.41)

48.0 mg (23 %) 3-Amino-3-phenyl-propenal (**100a**) als leicht rötliche Kristalle mit Schmp. 68°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

4.3.2.6 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit Dimethylresorcin (**84b**) und *N,N*-Dimethylanilin (**36b**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**, 140 mg, 0.57 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus dem Nukleophil (**84b** od. **36b**, 0.57 mmol) in Acetonitril (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und aufgearbeitet, wenn keine Veränderung mehr festzustellen ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

Ausbeute:

Bei allen Umsetzungen nach dieser allg. Vorschrift wurde neben dem nicht umgesetzten Nukleophil (95 % bis quant.) nur 3-Amino-2-phenyl-propenal (**100b**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 81°C gefunden. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

5 Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triazin-*N*-oxiden 102

5.1 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 1,2,3-Triazin-*N*-oxiden 102

Das 1,2,3-Triazin (**56**, 3.00 mmol) und *meta*-Chlorperbenzoesäure (775 mg, 4.50 mmol) werden in Dichlormethan (250 mL) gelöst und 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

Die 4(5)-Methyl-1,2,3-triazin-2-oxide (**102b,d**) sind literaturbekannt^[69] und werden hier nicht beschrieben.

5.1.1 Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (102a)

Entsprechend der allg. Arbeitsvorschrift werden 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 530 mg, 3.34 mmol) und *meta*-Chlorperbenzoesäure (850 mg, 4.93 mmol) in Dichlormethan (250 mL) gelöst und 5 d bei Raumtemperatur gerührt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.29$)

302 mg (52 %) 4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102a**) als leicht gelbliche Kristalle mit Schmp. 131°C (Essigsäure-ethylester).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3126, 3052, 1699, 1552, 1432, 1320, 987, 771, 748, 686 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.57$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.0 \text{ Hz}$, 6-H), 8.04-7.95 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.56-7.43 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 7.21 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.0 \text{ Hz}$, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 166.20$ (q, C-4), 157.29 (C-6), 133.15, 129.51, 127.57 (Ph), 131.54 (q, Ph), 104.36 (C-5).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 174 [$\text{M}^+ + 1$] (8), 173 [M^+] (77), 143 (14), 115 (47), 102 (100), 89 (29), 77 (24), 63 (21), 51 (39).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (173.18):	[%]	C	H	N
	Ber.	62.42	4.07	24.26
	Gef.	62.53	4.16	24.24

2. Fraktion: ($R_f = 0.24$)

173 mg (32 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

5.1.2 Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (102c)

Entsprechend der allg. Arbeitsvorschrift werden 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 500 mg, 3.18 mmol) und *meta*-Chlorperbenzoesäure (830 mg, 4.80 mmol) in Dichlormethan (250 mL) gelöst und 5 d bei Raumtemperatur gerührt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.34$)

238 mg (43 %) 5-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102c**) als gelbliche Kristalle mit Schmp. 133°C (Essigsäure-ethylester).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 2963, 1594, 1431, 977, 942, 779, 699 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.76$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 7.67-7.43 (m, 5 H, Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 154.98$ (C-4, C-6), 130.93 (q, Ph), 130.09, 129.97, 126.21 (Ph), 120.79 (q, C-5).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 174 [$\text{M}^+ + 1$] (7), 173 [M^+] (70), 143 (48), 129 (20), 116 (40), 102 (100), 89 (67), 76 (30), 63 (45), 51 (21), 39 (19).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (173.18):	[%]	C	H	N
	Ber.	62.42	4.07	24.26
	Gef.	62.64	4.21	24.32

5.2 Umsetzungen der N-Oxide 102a,b mit Indol (46a)

1,2,3-Triazin-2-oxid (**102**, 0.60 mmol) und Indol (**46a**, 70 mg, 0.60 mmol) werden in Dichlormethan (10 mL) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2 d läßt sich keine Umsetzung feststellen, so daß 3 d auf Siedetemperatur erhitzt wird. Auch hier läßt sich dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung erkennen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$)

62.0 mg (88 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.34$)

0.58-0.60 mmol (96-100%) nicht umgesetztes 1,2,3-Triazin-2-oxid **102**. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

5.3 Umsetzungen mit Indol (**46a**) unter Säurekatalyse

4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102a**, 103 mg, 0.60 mmol) wird in Chloroform (10 mL) gelöst und mit Indol (**46a**, 70 mg, 0.60 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wird Trifluoressigsäure (0.05 mL) in Chloroform (5 mL) langsam getropft. Es ist ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von hellorange nach dunkelrot zu beobachten. Dünnschichtchromatographisch zeigt sich auch nach 1 d bei Raumtemperatur keine Umsetzung. Es wird 3 d auf Siedetemperatur erhitzt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.75$)

27.0 mg (39 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.58$)

21.0 mg bisher nicht identifizierte farblose Kristalle mit Schmp. 218-220°C.

3. Fraktion: ($R_f = 0.51$)

45.0 mg (35 %) 3-Trifluoroacetylindol (**113**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 204-206°C (Lit.: 208-210°C^[71]). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-Aceton): $\delta_H = 11.8$ (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 8.41 (m_c, 1 H, Het-H), 8.32 (m_c, 1 H, Het-H), 7.64 (m_c, 1 H, Het-H), 7.36 (m_c, 1 H, Het-H).

¹³C-NMR (75.7 MHz, d₆-Aceton): $\delta_C = 206.92$ (q, C=O), 137.16, 125.26, 124.80, 122.68, 113.45 (Het), 127.01, 112.23, 110.58 (q, Het), 119.87 (q, CF₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 214 [$M^+ + 1$] (6), 213 [M^+] (65), 144 (100), 116 (34), 89 (32), 72 (10), 63 (12).

4. Fraktion: ($R_f = 0.28$)

72.0 mg (70 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid **102a**. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

5.4 Darstellung von 2-Ethoxy-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphaten 114

5.4.1 Darstellung von 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (114a)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 4-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102a**, 58mg, 0.33 mmol) unter Inertgasatmosphäre in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Triethyloxoniumhexafluorophosphat (130 mg, 0.52 mmol) wird in abs. Dichlormethan (3 mL) gelöst und langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 1 h bei 0°C gerührt und anschließend 7 Tage bei - 20°C aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden unter Schutzgas abfiltriert, mit abs. Dichlormethan (2 x 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

50.0 mg (44 %) 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**114a**) als farblose Kristalle mit Schmp. 133-134°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): ν = 3146, 3100, 2985, 1566, 1414, 1327, 1237, 1001, 837, 741 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ_{H} = 9.48 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 6.0 Hz, 6-H), 8.66 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 6.0 Hz, 5-H), 8.29-8.27 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.86-7.84 (m, 1 H, *para*-Ph-H), 7.75-7.72 (m, 2 H, *meta*-Ph-H), 5.16 (q, 2 H, 3J = 7.0 Hz, -CH₂-), 1.62 (t, 3 H, 3J = 7.0 Hz, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CD_3CN): δ_{C} = 168.93 (q, C-4), 160.33 (C-6), 137.03, 131.33, 130.08 (Ph), 130.55 (q, Ph), 121.79 (C-5), 77.16 (-CH₂-), 12.41 (-CH₃).

MS (FD, 20 mA): m/z (%) = 549 [$\text{M} + \text{K}^+$] (12), 202 [K^+] (100), 173 (46).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}^+ \text{PF}_6^-$ (347.19):	[%]	C	H	N
	Ber.	38.05	3.48	12.10
	Gef.	38.28	3.56	12.08

5.4.2 Darstellung von 2-Ethoxy-5-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (114b)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 5-Phenyl-1,2,3-triazin-2-oxid (**102b**, 50 mg, 0.29 mmol) unter Inertgasatmosphäre in abs. Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Triethyloxoniumhexafluorophosphat (130 mg, 0.52 mmol) wird in abs. Dichlormethan (3 mL) gelöst und langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 1 h bei 0°C gerührt und anschließend 7 Tage bei -20°C aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden unter Schutzgas abfiltriert, mit abs. Dichlormethan (2 x 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

19.0 mg (19 %) 2-Ethoxy-5-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**114b**) als farblose Kristalle mit Schmp. 142°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3130, 3076, 1562, 1387, 1313, 1240, 836, 689, 558 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{H}} = 9.85$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 8.07-8.05 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.78-7.72 (m, 3 H, *meta*-, *para*-Ph-H), 5.08 (q, 2 H, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.60 (t, 3 H, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, -CH₃).

MS (FD, 20 mA): m/z (%) = 204 [$\text{K}^+ + 2$] (11), 203 [$\text{K}^+ + 1$] (8), 202 [K^+] (47), 186 (100), 78 (9).

C₁₁H₁₂N₃O⁺ PF₆⁻ (347.19):	[%]	C	H	N
	Ber.	38.05	3.48	12.10
	Gef.	38.35	3.66	12.23

5.5 Umsetzung von 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (114a) mit Indolen (46)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 2-Ethoxy-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**114a**, 50 mg, 0.17 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) gelöst und bei 0°C mit dem entsprechenden Indol (**46**, 0.17 mmol) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 8 h bei

0°C auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird weitere 16 h gerührt und anschliessend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem komplexen Produktgemisch können keine identifizierbaren Substanzen isoliert werden. Auch die eingesetzten Edukte werden nicht wieder gefunden.

6 Aktivierung der 1,2,3-Triazine 56 durch Aminierung

6.1 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 1,2,3-Triazine 56a,b mit (*O*-Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (75)

Das 1,2,3-Triazin **56a,b** (2.00 mmol) wird in Dichlormethan (10 mL) gelöst, mit einem Kryostat auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung aus frisch dargestelltem MSH (**75**, 430 mg, 2.00 mmol) in Dichlormethan (5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 0°C gerührt und anschließend portionsweise mit Diethylether (4 x 10 mL) versetzt, bis die Abscheidung eines Feststoffes zu beobachten ist. Der Feststoff wird abfiltriert und spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass es sich nicht um das erwartete 2-Amino-1,2,3-triazin **118a,b** handelt.

6.2 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 1,2,3-Triazine 56a,c mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird das 1,2,3-Triazin **56a,c** (1.27 mmol) in abs. Dimethylformamid (6 mL) gelöst, portionsweise bei Raumtemperatur mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (2.54 mmol) versetzt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nachdem keine Änderung mehr festzustellen ist, wird die Reaktionsmischung mit Kaliumcarbonat (1.00 g) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Kaliumcarbonat wird abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

6.2.1 Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 300 mg, 1.90 mmol) in abs. DMF (6 mL) gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (432 mg, 3.82 mmol) versetzt. Nach 20 Min. wird die Reaktionsmischung mit Kaliumcarbonat (1.00 g) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.82$)

11.0 mg eines, bisher nicht identifizierten, rötlichen Öls.

2. Fraktion: ($R_f = 0.67$)

42.0 mg (16 %) 3-Amino-3-phenyl-acrylnitril (**120a**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material^[122].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 7.51$ -7.50 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.49-7.48 (m, 1 H, *para*-Ph-H), 7.46-7.41 (m, 2 H, *meta*-Ph-H), 5.05 (br. s, 2 H, -NH₂, mit D₂O austauschbar), 4.22 (s, 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta_C = 135.46$ (q, C-3), 130.92, 128.99, 127.69 (Ph), 130.72 (q, Ph), 119.53 (q, CN), 63.51 (C-2).

MS (EI): m/z (%) = 145 [$M^+ + 1$] (9), 144 [M^+] (100), 129 (17), 117 (64), 104 (20), 90 (10), 77 (19), 51 (11).

3. Fraktion: ($R_f = 0.44$)

163 mg (54 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

6.2.2 Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**) mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 200 mg, 1.27 mmol) in abs. DMF (6 mL) gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit Hydroxylamin-

O-sulfonsäure (290 mg, 2.56 mmol) versetzt. Nach 1 h wird die Reaktionsmischung mit Kaliumcarbonat (1.00 g) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.62$)

30.0 mg (16 %) 3-Amino-2-phenyl-acrylnitril (**120b**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material^[123].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 7.93$ (br. s, 2 H, -NH₂, mit D₂O austauschbar), 7.54-7.40 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.33-7.20 (m, 3 H, *meta,para*-Ph-H), 5.11 (s, 1 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃): $\delta_C = 133.01$ (q, Ph), 130.43, 128.96, 127.67 (Ph), 123.57 (C-3), 118.23 (q, CN) 83.73 (q, C-2).

MS (EI): m/z (%) = 145 [$M^+ + 1$] (8), 144 [M^+] (100), 143 [$M^+ - 1$] (79), 116 (19), 105 (18), 89 (19), 77 (11), 63 (10), 43 (10).

2. Fraktion: ($R_f = 0.41$)

120 mg (60 %) nicht umgesetztes 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7 Synthese und Reaktionen von alkylierten 1,2,3-Triaziniumsalzen

121

7.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der 1,2,3-Triazine **56** mit Methyljodid in Ethanol

Das zu alkylierende 1,2,3-Triazin **56** (1.00 mmol) wird in Ethanol (5 mL) und Dichlormethan (1 mL) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit Methyljodid (140 mg, 1.00 mmol) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet und da sich keine kristalline Substanz bildete wird das Lösungsmittel nach 36 h bei 0°C i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

Ausbeute:

Es kann bei keinem der eingesetzten 1,2,3-Triazine **56** eine Umsetzung zu den gewünschten *N*-Methyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121** festgestellt werden. Erhalten wird jeweils ein komplexes Produktgemisch.

7.1.2 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit Methyljodid in Dichlormethan

Das zu alkylierende 1,2,3-Triazin **56** (0.75 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung aus Methyljodid (107 mg, 0.75 mmol) in Dichlormethan (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet und nach 2 h auf 40°C erhitzt. Nach weiteren 36 h bei Siedetemperatur ist kein Edukt mehr zu erkennen und die Reaktionsmischung wird 16 h bei - 20°C aufbewahrt. Da keine Kristallbildung einsetzt, wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

Ausbeute:

Es kann bei keinem der eingesetzten 1,2,3-Triazine **56** eine Umsetzung zu den gewünschten *N*-Methyl-1,2,3-triaziniumsalzen **121** festgestellt werden. Erhalten wird jeweils ein komplexes Produktgemisch.

7.2 Darstellung der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze 121**7.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Ethyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborate 121a,c**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das zu ethylierende 1,2,3-Triazin **56a,c** (2.00 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Eine Lösung aus Triethyloxoniumtetrafluoroborat (460 mg, 2.42 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) wird zugegeben, die Reaktionsmischung noch 30 Min. bei 0°C gerührt, und anschließend 3 d bei - 20°C aufbewahrt. Die entstehenden

farblosen Kristalle werden unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert, mit abs. Chloroform (2 x 5 mL) gewaschen, und im Vakuum getrocknet.

7.2.1.1 Darstellung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 315 mg, 2.00 mmol) und Triethyloxoniumtetrafluoroborat (460 mg, 2.42 mmol) bei 0°C umgesetzt und anschließend 3 d bei -20°C aufbewahrt.

Ausbeute:

519 mg (95 %) 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) als farblose Kristalle mit Schmp. 131-132°C (Chloroform).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3106, 3010, 2956, 1575, 1417, 1053, 782, 686 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-Aceton): $\delta_{\text{H}} = 9.94$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.2 \text{ Hz}$, 6-H), 9.15 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.2 \text{ Hz}$, 5-H), $8.45\text{--}8.42$ (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), $7.84\text{--}7.72$ (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 5.46 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.94 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, d₆-Aceton): $\delta_{\text{C}} = 166.80$ (q, C-4), 159.11 (C-6), $135.81, 130.93, 129.74$ (Ph), 125.89 (q, Ph), 123.30 (C-5), 67.96 (-CH₂-), 14.34 (-CH₃).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, d₆-Aceton): $\delta_{\text{N}} = -21.46$ (N-1, N-3), -69.93 (N-2).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 459 [M + K⁺] (19), 186 [K⁺] (100), 78 (16)

C₁₁H₁₂N₃⁺ BF₄⁻ (273.04):	[%]	C	H	N
	Ber.	48.40	4.06	15.39
	Gef.	48.29	4.16	15.39

7.2.1.2 Darstellung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 315 mg, 2.00 mmol) und Triethyloxoniumtetrafluoroborat (460 mg, 2.42 mmol) bei 0°C umgesetzt und anschließend 3 d bei -20°C aufbewahrt.

Ausbeute:

535 mg (98 %) 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) als farblose Nadeln mit Schmp. 123°C (Chloroform).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3079, 2998, 1591, 1563, 1324, 1057, 771, 690 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (300 MHz, d_6 -Aceton): $\delta_{\text{H}} = 10.41$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 8.28-8.25 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.84-7.74 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 5.32 (q, 2 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.90 (t, 3 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (75.7 MHz, d_6 -Aceton): $\delta_{\text{C}} = 155.17$ (C-4, C-6), 138.74 (q, C-5), 131.21, 130.70, 128.72 (Ph), 129.84 (q, Ph), 60.78 ($-\text{CH}_2-$), 15.13 ($-\text{CH}_3$).

^{15}N -NMR (50.7 MHz, d_6 -DMSO): $\delta_{\text{N}} = -17.49$ (N-1, N-3), -81.46 (N-2).

MS (FD, 20 mA): m/z (%) = 460 [$\text{M} + \text{K}^+$] (31), 186 [K^+] (100), 78 (22).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3^+ \text{BF}_4^-$ (273.04):	[%]	C	H	N
	Ber.	48.40	4.06	15.39
	Gef.	48.25	4.24	15.52

7.2.1.3 Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**, 306 mg, 2.00 mmol) und Triethyloxoniumtetrafluoroborat (460 mg, 2.42 mmol) bei 0°C umgesetzt und anschließend 3 d bei -20°C aufbewahrt. Da sich keine Kristalle bilden, wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht.

Ausbeute:

Es läßt sich kein gewünschtes Produkt **121** nachweisen. Spektroskopisch wird ein komplexes Produktgemisch identifiziert.

7.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Ethyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphate **121b,d-f**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das zu ethylierende 1,2,3-Triazin (**56a-d**, 2.50 mmol) in abs. Dichlormethan (8 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Eine Lösung aus Triethyloxoniumhexafluorophosphat (620 mg,

2.50 mmol) in abs. Dichlormethan (10 mL) wird langsam zugetropft, so daß die Temperatur nicht über 4°C steigt. Es wird noch weitere 60 Min. bei 0°C gerührt und anschließend 5 d bei - 20°C aufbewahrt. Die gebildeten Kristalle werden unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert, mit abs. Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet.

7.2.2.1 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121b)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 240 mg, 2.52 mmol) und Triethyloxoniumhexafluorophosphat (625 mg, 2.52 mmol) bei 0°C umgesetzt und 5 d bei - 20°C aufbewahrt.

Ausbeute:

380 mg (56 %) 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**) als farblose Kristalle mit Schmp. 78°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3091, 3014, 2959, 1587, 1459, 840, 558 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{H}} = 9.55$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.8 \text{ Hz}$, 6-H), 8.30 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.8 \text{ Hz}$, 5-H), 5.15 (q, 2 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.90 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.72 (t, 3 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{C}} = 172.66$ (q, C-4), 157.92 (C-6), 129.01 (C-5), 67.96 (-CH₂-), 22.35 (4-CH₃), 14.69 (-CH₂-CH₃).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 393 [M + K⁺] (45), 124 [K⁺] (100).

C₆H₁₀N₃⁺ PF₆⁻ (269.13):	[%]	C	H	N
	Ber.	26.78	3.75	15.61
	Gef.	26.93	3.72	15.69

7.2.2.2 Darstellung von 2-Ethyl-5-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121d)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 5-Methyl-1,2,3-triazin (**56d**, 240 mg, 2.52 mmol) und Triethyloxoniumhexafluorophosphat (625 mg, 2.52 mmol) bei 0°C umgesetzt und 5 d bei -20°C aufbewahrt.

Ausbeute:

387 mg (57 %) 2-Ethyl-5-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121d**) als violette Kristalle mit Schmp. 152°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3102, 2998, 1587, 1409, 1219, 833, 558 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{H}} = 9.60$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 5.16 (q, 2 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.74 (s, 3 H, 5-CH₃), 1.77 (t, 3 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{C}} = 159.41$ (C-4, C-6), 144.10 (q, C-5), 66.70 (-CH₂-), 17.30 (5-CH₃), 14.33 (-CH₂-CH₃).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 393 [M + K⁺] (15), 219 (43), 124 [K⁺] (100).

C₆H₁₀N₃⁺ PF₆⁻ (269.13):	[%]	C	H	N
Ber.	26.78	3.75	15.61	
Gef.	26.88	3.65	15.52	

7.2.2.3 Darstellung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121e)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 390 mg, 2.48 mmol) und Triethyloxoniumhexafluorophosphat (615 mg, 2.48 mmol) bei 0°C umgesetzt und 5 d bei -20°C aufbewahrt.

Ausbeute:

567 mg (69 %) 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121e**) als farblose Kristalle mit Schmp. 162°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3110, 2994, 1579, 1424, 1339, 1003, 836, 701, 562 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{H}} = 10.03$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.6$ Hz, 6-H), 9.21 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.6$ Hz, 5-H), 8.48-8.45 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.87-7.75 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 5.48 (q, 2 H, $^3J = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1.96 (t, 3 H, $^3J = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{C}} = 166.81$ (q, C-4), 159.13 (C-6), 135.92 (C-5), 130.91, 129.60, 124.04 (Ph), 130.7 (q, Ph), 68.04 ($-\text{CH}_2-$), 14.43 ($-\text{CH}_3$).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 517 [$\text{M} + \text{K}^+$] (9), 186 [K^+] (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3^+ \text{PF}_6^-$ (331.20):	[%]	C	H	N
Ber.	39.89	3.65	12.69	
Gef.	39.76	3.49	12.82	

7.2.2.4 Darstellung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121f)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 390 mg, 2.48 mmol) und Triethyloxoniumhexafluorophosphat (615 mg, 2.48 mmol) bei 0°C umgesetzt und 5 d bei -20°C aufbewahrt.

Ausbeute:

607 mg (74 %) 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121f**) als farblose Nadeln mit Schmp. 149°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3121, 2998, 1591, 1571, 1339, 837, 703 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{H}} = 10.71$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 8.38-8.26 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.92-7.76 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 5.36 (q, 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1.96 (t, 3 H, $^3J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{C}} = 157.23$ (C-4, C-6), 139.10 (q, C-5), 131.68, 130.55, 127.21 (Ph), 130.02 (q, Ph), 59.92 ($-\text{CH}_2-$), 16.82 ($-\text{CH}_3$).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 517 [$\text{M} + \text{K}^+$] (32), 186 [K^+] (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3^+ \text{PF}_6^-$ (331.20):	[%]	C	H	N
Ber.	39.89	3.65	12.69	
Gef.	40.01	3.72	12.70	

7.2.2.5 Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) mit Triethyloxoniumhexafluorophosphat

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**, 382 mg, 2.50 mmol) und Triethyloxoniumhexafluorophosphat (620 mg, 2.50 mmol) bei 0°C umgesetzt und anschließend 3 d bei - 20°C aufbewahrt. Da sich keine Kristalle bilden, wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht.

Ausbeute:

Es läßt sich kein gewünschtes Produkt **121** nachweisen. Spektroskopisch wird ein komplexes Produktgemisch identifiziert.

7.3 Umsetzungen der dargestellten 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** mit schwachen C-Nukleophilen

7.3.1 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 5-substituierten 1,2,3-Triaziniumsalze **121c,d** mit Nukleophilen

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 2-Ethyl-5-methyl(phenyl)-1,2,3-triaziniumsalz **121c,d** (1.00 mmol) in abs. Dichlormethan (für **121c**, 5 mL) bzw. abs. Acetonitril (für **121d**, 5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus dem entsprechenden Nukleophil **46** bzw. **80** (1.00 mmol) in dem gleichen Lösungsmittel (5 mL) versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2 d wird auf Siedetemperatur erhitzt und der Reaktionsverlauf erneut dünnschichtchromatographisch verfolgt. Auch nach bis zu 5 d läßt sich keine Umsetzung zu einem Produkt feststellen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Essigsäure-ethylester (2 mL) aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch mit Lfm. 1 getrennt.

Ausbeute:

30-50% nicht umgesetztes 1,2,3-Triaziniumsalz **121c,d** als des in Essigsäure-ethylester unlöslichen Rückstandes. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß weitere

Zersetzungsprodukte im Rückstand enthalten sind (ca. 50%). Das Salz **121c,d** wird verworfen.

1. Fraktion:

100 % des eingesetzten Nukleophils **46** bzw. **80**. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material.

7.3.2 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **125**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 2-Ethyl-4-methyl(phenyl)-1,2,3-triaziniumsalz **121a,b** (0.05 - 1.00 mmol) in Dichlormethan bzw. Acetonitril (siehe Tab.4) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem verwendeten Nukleophil (0.05 - 1.00 mmol) in dem gleichen Lösungsmittel versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet, das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

7.3.2.1 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) mit Indol (**46a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**, 175 mg, 0.64 mmol) in abs. Dichlormethan (6 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Indol (**46a**, 75 mg, 0.64 mmol) in Dichlormethan (3 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe des Nukleophils ist eine intensive Rotfärbung zu beobachten. Nach 5 d wird die Reaktion abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 4 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

20.0 mg (26 %) nicht umgesetztes Indol (**46**). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.54$)

30.0 mg (15 %) 2-Ethyl-5-(indol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3402, 2966, 1611, 1459, 748, 702 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.92$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.70-7.66 (m, 2 H, Ph-H), 7.33-7.12 (m, 7 H, Ph-H), 7.06 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 6-H), 6.81-6.79 (m, 1 H, Ph-H), 4.87 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 5-H), 4.02 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.17 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 303 [$\text{M}^+ + 1$] (2), 302 [M^+] (11), 287 (11), 260 (43), 245 (100), 217 (10), 187 (25), 172 (10), 144 (19), 130 (17), 117 (33), 102 (88), 89 (11), 77 (34), 63 (7), 51 (19).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4$: 302.1531 gef.: 302.1563 Abw. 3.2 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.47$)

20.0 mg (8 %) 1-Ethyl-4,5-bis(indol-3'-yl)-3-phenyl-4,5-dihydro-pyrazol (**135a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3401, 2986, 1603, 1551, 747 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.27$ -8.25 (m, 1 H, Het-H), 7.99 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.79 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.69-7.66 (m, 1 H, Het-H), 7.29-7.15 (m, 7 H, Het-H, Ph-H), 7.09-7.05 (m, 4 H, Het-H, Ph-H), 6.91-6.85 (m, 2 H, Het-H), 6.76 (d, 1 H, $^3J_{4,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 4-H od. 5-H), 6.71 (d, 1 H, $^3J_{4,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 4-H od. 5-H), 4.18 (q, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.47 (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 405 [$\text{M}^+ + 1$] (4), 404 [M^+] (100), 374 (10), 345 (4), 202 (8), 143 (4), 104 (5), 77 (5).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4$: 404.2001 gef.: 404.2021 Abw. 2.0 mmu

4. Fraktion: ($R_f = 0.39$)

28.0 mg (19 %) 3-(2',3'-Dihydroindol-2'-yl)-indol (**131**) als rötliches Öl^[84].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.85$ (br. s, 2 H, 2 N-H, mit D_2O austauschbar), 7.26-6.88 (m, 8 H, Het-H), 6.46 (m, 1 H, 2-H), 4.78 (t, 1 H, $^3J_{2',3'} = 7.4 \text{ Hz}$, 2'-H), 3.38 (d, 2 H, $^3J_{2',3'} = 7.4 \text{ Hz}$, 3'-H).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 235 [$M^+ + 1$] (5), 234 [M^+] (50), 233 [$M^+ - 1$] (48), 117 (81), 89 (17), 57 (27), 43 (62), 28 (100).

5. Fraktion: (R_f = 0.31)

41.0 mg (16 %) 1-Ethyl-3,4-bis(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazol (**126a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3435, 3176, 3052, 2976, 1575, 1463, 1103, 744, 701 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} = 10.25 (s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 9.95 (s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.55 (m, 1 H, 2'-H, Het-H), 7.42-7.31 (m, 7 H, Ph-H), 7.24-7.21 (m, 1 H, Ph-H), 7.14-7.10 (m, 4 H, Ph-H), 7.09 (m, 1 H, Ph-H), 6.80 (m, 1 H, 2'-H, Het-H), 4.19 (q, 2 H, 3J = 7.1 Hz, $-\text{CH}_2-$), 1.50 (t, 3 H, 3J = 7.1 Hz, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} = 147.11 (C-5), 142.98 (C-3), 137.36, 137.06 (q, Het-7a), 132.02 (C-4), 130.76, 129.02, 128.84 (Ph), 127.30 (q, Ph), 125.61, 125.44, 124.17, 124.01, 123.38, 122.29, 122.08, 120.53, 120.02, 119.73, 112.20, 112.15 (Het), 111.73, 111.08, 111.06, 110.67, 109.31 (q, Het), 45.12 ($-\text{CH}_2-$), 16.03 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 403 [$M^+ + 1$] (15), 402 (100) [M^+], 372 (7), 201 (3), 142 (2), 104 (4), 61 (10), 43, (72), 28 (100).

MS (FD): m/z (%) = 402 (100) [M^+], 202 (3), 78 (62).

Es konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, welche die vorgeschlagene Struktur bestätigt (s. S. 81).

7.3.2.2 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121b**) mit Indol (**46a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (**121b**, 215 mg, 0.80 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Indol (**46a**, 94 mg, 0.80 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe des Nukleophils ist eine intensive Rotfärbung zu beobachten. Die Reaktion nach 4 d abgebrochen und mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.71$)

33.0 mg (35 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.62$)

33.0 mg (12 %) 1-Ethyl-4,5-bis(indol-3'-yl)-3-methyl-4,5-dihydro-pyrazol (**135b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3412, 2986, 2921, 1618, 1463, 1092, 925, 740 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.24$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.20-8.17 (m, 1 H, Het-H), 7.77 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.35-7.07 (m, 9 H, Het-H), 6.89 (d, 1 H, $^3J_{4,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 4-H od. 5-H), 6.68 (d, 1 H, $^3J_{4,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 4-H od. 5-H), 4.22 (q, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 2.17 (s, 3 H, 3- CH_3), 1.52 (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 343 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 342 [M^+] (71), 313 (10), 267 (4), 117 (32), 89 (8), 32 (100).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$: 342.1844 gef.: 342.1853 Abw. 0.9 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.58$)

27.0 mg (14 %) 2-Ethyl-5-(indol-3'-yl)-4-methyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3404, 2971, 2932, 1459, 1436, 1266, 1096, 744 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.23$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.47 (m, 1 H, 4'-H od. 7'-H), 7.34 (m, 1 H, 4'-H od. 7'-H), 7.13 (m, 1 H, 5'-H od. 6'-H), 7.05 (m, 1 H, 5'-H od. 6'-H), 6.98 (m, 1 H, 2'-H), 6.80 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 2.2 \text{ Hz}$, 6-H), 3.10 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 3.51 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 2.2 \text{ Hz}$, 5-H), 1.83 (s, 3 H, 4- CH_3), 1.28 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 142.13$ (q, C-4), 136.51 (q, C-7a), 134.51 (C-6), 126.70 (q, Het), 123.06, 122.61, 120.20, 118.82 (Het), 111.59 (C-2'), 54.09 ($-\text{CH}_2-$), 34.09 (C-5), 19.99 ($-\text{CH}_3$), 12.99 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 241 [$\text{M}^+ + 1$] (19), 240 (100) [M^+], 225 (40), 211 (9), 183 (29), 156 (20), 143 (24), 129 (27), 115 (39), 32 (17).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$: 240.1375 gef.: 240.1385 Abw. 1.0 mmu

4. Fraktion: ($R_f = 0.40$)

22.0 mg (12 %) 3-(2',3'-Dihydroindol-2'-yl)-indol (**131**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material^[84].

5. Fraktion: ($R_f = 0.35$)

20.0 mg (8 %) 1-Ethyl-3,4-bis(indo-3'-yl)-5-methyl-pyrazol (**126b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3408, 2967, 2925, 1467, 740 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.18$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.14 (m_c , 1 H, Het-H), 7.74 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.33-7.25 (m, 2 H, Het-H), 7.15-7.01 (m, 6 H, Het-H), 6.70 (m_c , 1 H, Het-H), 4.17 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 2.13 (s, 3 H, 5- CH_3), 1.49 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 145.23$ (q, C-5), 137.21 (q, C-3), 136.21, 135.87 (q, C-7a'), 127.85, 126.30 (q, C-3a'), 123.83, 123.29, 122.19, 122.03, 120.80, 120.61, 120.06, 119.67 (Het), 109.94 (q, C-4), 109.76 (C-3'), 102.66 (C-3'), 44.34 ($-\text{CH}_2-$), 15.62 ($-\text{CH}_3$), 10.13 (5- CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 340 [M^+] (1), 279 (26), 167 (44), 149 (100), 132 (9), 117 (16), 113 (15), 83 (8), 70 (24), 57 (44), 43 (42).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$: 340.1663 gef.: 340.1688 Abw. 2.5 mmu

7.3.2.3 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) mit Pyrrol (**80a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (146 mg, 0.54 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Pyrrol (**80a**, 35 mg, 0.53 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 2 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.89$)

12.0 mg (34%) nicht umgesetztes Pyrrol (**80a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material

2.Fraktion: ($R_f = 0.75$)

31.0 mg (23%) 2-Ethyl-4-phenyl-5-(pyrrol-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125d**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3400, 2971, 1637, 1447, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.13$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.75-7.64 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.29-7.24 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 7.03 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 6-H), 6.50-6.49 (m, 1 H, 5'-H), 6.00-5.99 (m, 1 H, 3'-H od. 4'-H), 5.85-5.84 (m, 1 H, 3'-H od. 4'-H), 4.67 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 5-H), 3.73 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.30 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 139.05$ (q, C-2'), 138.61 (q, C-4), 134.30 (q, Ph), 134.00 (C-6), 129.47, 128.64, 126.41 (Ph), 118.31 (C-5'), 108.22, 106.68 (C-3', C-4'), 54.57 (-CH₂-), 29.73 (C-5), 13.02 (-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV, 80°C): m/z (%) = 253 [$\text{M}^+ + 1$] (18), 252 [M^+] (100), 223 (10), 195 (30), 175 (19), 168 (31), 139 (6), 115 (5), 104 (9), 92 (29), 79 (12), 65 (20), 52 (7), 39 (11).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$: 252.1375 gef.: 252.1416 Abw. 4.1 mmu

3.Fraktion: ($R_f = 0.71$)

11.0 mg (8 %) 2-Ethyl-4-phenyl-5-(pyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125c**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3413, 2967, 2929, 1559, 1445, 1356, 754, 691 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.02$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.75-7.64 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.30-7.24 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 6.98 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 6-H), 6.60-6.59 (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), 6.50-6.49 (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), 6.04-6.03 (m, 1 H, 4'-H), 4.52 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 5-H), 3.77 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.30 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 138.61$ (q, C-4), 132.38 (q, Ph), 129.48, 128.64, 126.41 (Ph), 119.88 (q, C-3'), 118.40, 115.97 (C-2', C-5'), 107.83 (C-4'), 54.53 (-CH₂-), 29.73 (C-5), 13.21 (-CH₃).

MS (EI, 70eV, 80°C): m/z (%) = 253 [$\text{M}^+ + 1$] (20), 252 [M^+] (100), 223 (6), 195 (34), 175 (14), 168 (37), 139 (6), 115 (5), 102 (43), 92 (33), 77 (12), 65 (15), 51 (14), 39 (14).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$: 252.1375 gef.: 252.1399 Abw. 2.4 mmu

4.Fraktion: ($R_f = 0.58$)

16.0 mg (10%) 1-Ethyl-5-phenyl-3,4-bis(pyrrol-2'-yl)-pyrazol (**126c**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3408, 2963, 1563, 1440, 736, 701 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.09$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.86 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.35-7.30 (m, 2 H, Ph-H), 7.25-7.21 (m, 3 H, Ph-H), 6.70-6.65 (m, 2 H, 5'-H), 6.20 (m_c , 1 H, 3'-H od. 4'-H), 6.13-6.05 (m, 2 H, 3'-H od. 4'-H), 5.94 (m_c , 1 H, 3'-H od. 4'-H), 4.00 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.31 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 150.15$ (q, C-5), 142.18 (q, C-3), 132.36 (q, Ph), 130.19, 129.57, 128.50 (Ph), 118.12, 117.88 (C-5'), 116.98, 116.58 (q, C-2'), 113.68 (q, C-4), 110.60, 109.30, 108.95, 107.09 (C-3', C-4'), 44.72 ($-\text{CH}_2-$), 16.05 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 303 [$\text{M}^+ + 1$] (14), 302 [M^+] (67), 237 (15), 197 (9), 168 (12), 102 (100).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4$: 302.1531 gef.: 302.1557 Abw. 2.6 mmu

7.3.2.4 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**) mit Pyrrol (**80a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz (**121b**, 113 mg, 0.42 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von Pyrrol (**80a**, 28 mg, 0.42 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe des Nukleophils ist eine intensive Rotfärbung zu beobachten. Die Reaktion wird nach 2 h abgebrochen und mit Lfm. 1 gereinigt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.91$)

9.00 mg (32%) nicht umgesetztes Pyrrol (**80a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material

2.Fraktion: ($R_f = 0.81$)

4.00 mg (5 %) 2-Ethyl-4-methyl-5-(pyrrol-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125e**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3234, 2971, 1536, 1447, 717 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.08$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 6.85 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 3.4 \text{ Hz}$, 6-H), 6.59 (m_c, 1 H, 5'-H), 6.03 (m_c, 1 H, 3'-H od. 4'-H), 5.99 (m_c, 1 H, 3'-H, 4'-H), 3.67-3.53 (m, überlagerte Signale -CH₂- und 5-H), 1.93 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.21 (t, 3 H, -CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 191 [$\text{M}^+ + 1$] (10), 190 [M^+] (69), 175 (40), 161 (16), 133 (8), 119 (8), 106 (46), 92 (100), 79 (67), 65 (56), 52 (24), 41 (30), 39 (36).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4$: 190.1219 gef.: 190.1235 Abw.: 1.6 mmu

3.Fraktion: ($R_f = 0.68$)

4.00 mg (4 %) 1-Ethyl-5-methyl-3,4-bis(pyrrol-2'-yl)-pyrazol (**126d**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3404, 2963, 1621, 1490, 724 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.05$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 8.24 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 6.80-6.78 (m, 1 H, 5'-H), 6.69-6.68 (m, 1 H, 5'-H), 6.24-6.21 (m, 1 H, 3'-H od. 4'-H), 6.13-6.12, 6.11, 6.07-6.02 (jeweils m, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 4.07 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.18 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.39 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 241 [$\text{M}^+ + 1$] (24), 240 [M^+] (100), 225 (4), 212 (11), 184 (3), 169 (3), 154 (2), 120 (3), 105 (4), 84 (3), 57 (6), 43 (5), 32 (75).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$: 240.1375 gef.: 240.1398 Abw.: 2.3 mmu

7.3.2.5 Darstellung von 2-Ethyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125f**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (187 mg, 0.68 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von 2-Methylindol (**46b**, 90 mg, 0.68 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe

des Nukleophils ist eine intensive Rotfärbung zu beobachten. Die Reaktion wird nach 3 d abgebrochen und mit Lfm. 1 gereinigt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.89$)

16.0 mg eines, bisher noch nicht identifizierten, rötlichen Öls.

2.Fraktion: ($R_f = 0.75$)

45.0 mg (21 %) 2-Ethyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125f**) als violette Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3400, 2975, 2928, 1467, 740, 690 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.76$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.56-7.53 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.49-7.48 (m, 1 H, 4'-H), 7.17-7.11 (m, 4 H, Ph-H + 7'-H), 7.06-7.00 (m, 2 H, 5'-H, 6'-H), 6.78 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 3.5 \text{ Hz}$, 6-H), 4.56 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 3.5 \text{ Hz}$, 5-H), 3.81 (q, 2 H, $^3J = 7.12 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.33 (s, 3 H, 2'-CH₃), 1.35 (t, 3 H, $^3J = 7.12 \text{ Hz}$, -CH₂-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 137.91$ (q, C-4), 136.10 (q, C-7a'), 135.08 (q, C-2'), 134.87 (C-6), 132.79 (q, Ph), 128.74, 128.23, 126.31 (Ph), 127.73 (q, C-3a'), 121.56, 119.98, 118.18 (C-4', C-5', C-6'), 110.43 (C-7'), 110.29 (q, C-3'), 54.31 (-CH₂-), 28.18 (C-5), 13.27 (-CH₂-CH₃), 12.14 (2'-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 317 [$\text{M}^+ + 1$] (23), 316 [M^+] (100), 301 (30), 259 (57), 239 (16), 230 (8), 156 (20), 143 (49), 130 (71), 115 (9), 84 (35), 77 (9), 69 (15), 56 (77), 41 (39), 32 (37).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$: 316.1688 gef.: 316.1710 Abw.: 2.2 mmu

3.Fraktion: ($R_f = 0.55$)

18.0 mg (20 %) nicht umgesetztes 2-Methylindol (**46b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.3.2.6 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125g)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121b** (128 mg, 0.47 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von 2-Methylindol (**46b**, 63 mg, 0.47 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe des Nukleophils ist eine intensive Rotfärbung zu beobachten. Die Reaktion wird nach 1 d abgebrochen und mit Lfm. 1 gereinigt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.58$)

33.0 mg (27 %) 2-Ethyl-4-methyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125g**) als violette Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3300, 2971, 1618, 1463, 748 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.03$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.35-7.24 (m, 2 H, 4'-H, 7'-H), 7.11-6.97 (m, 2 H, 5'-H, 6'-H), 6.71 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.7 \text{ Hz}$, 6-H), 3.73 (q, 2 H, $^3J = 7.05 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 3.22 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.7 \text{ Hz}$, 5-H), 2.27 (s, 3 H, 2'- CH_3), 1.71 (s, 3 H, 4- CH_3), 1.35 (t, 3 H, $^3J = 7.05 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 150.67, 142.64, 135.44, 127.90$ (q, C-2', C-4, C-4a', C-7a'), 135.72 (C-6), 121.70, 120.06, 118.18, 110.67 (C-4', C-5', C-6', C-7'), 107.47 (q, C-3'), 54.11 ($-\text{CH}_2-$), 34.20 (C-5), 19.53 (2'- CH_3), 13.05 (4- CH_3), 11.87 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 255 [$\text{M}^+ + 1$] (7), 254 [M^+] (54), 239 (28), 225 (5), 197 (22), 182 (8), 156 (11), 130 (26), 121 (11), 88 (30), 86 (93), 84 (100), 57 (7), 47 (47).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4$: 254.1532 gef.: 254.1552 Abw.: 2.0 mmu

2.Fraktion: ($R_f = 0.40$)

22.0 mg (35 %) nicht umgesetztes 2-Methylindol (**46b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.3.2.7 Darstellung von 2-Ethyl-5-(1'-methylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125h)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (152 mg, 0.55 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus *N*-Methylpyrrol (**80b**, 45 mg, 0.55 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 1 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.95$)

3.00 mg (7 %) nicht umgesetztes *N*-Methylpyrrol (**80b**). Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material

2. Fraktion: ($R_f = 0.84$)

34.0 mg (23%) 2-Ethyl-5-(1'-methylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125h**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3056, 2975, 2932, 1509, 1447, 1359, 1157, 778, 755, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.76\text{--}7.27$ (m, 2 H, *ortho*-Ph), $7.30\text{--}7.23$ (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph), 6.96 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.5 \text{ Hz}$, 6-H), $6.39\text{--}6.37$ (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), $6.30\text{--}6.28$ (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), $5.93\text{--}5.91$ (m, 1 H, 4-H), 4.46 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.5 \text{ Hz}$, 5-H), 3.77 (q, 2 H, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 3.45 (s, 3 H, *N*-CH₃), 1.32 (t, 3 H, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{--CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 138.78$ (q, C-4), 134.47 (C-6), 128.86 , 128.47 , 126.31 (Ph), 130.4 (q, Ph), 122.13 , 119.90 (C-2', C-5'), 107.57 (C-4'), 54.35 ($-\text{CH}_2-$), 36.32 (*N*-CH₃), 29.70 (C-5), 13.19 ($-\text{CH}_2\text{--CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = $267 [\text{M}^+ + 1]$ (4), $266 [\text{M}^+]$ (29), 209 (26), 182 (59), 167 (31), 152 (10), 139 (25), 115 (27), 106 (100), 94 (22), 83 (78), 77 (78), 63 (27), 51 (56), 42 (75), 39 (52), 35 (64).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$: 266.1531 gef.: 266.1533 Abw.: 0.2 mmu

7.3.2.8 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-methylpyrrol-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125i)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121b** (145 mg, 0.54 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus *N*-Methylpyrrol (**80b**, 49 mg, 0.60 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe des Nukleophils ist eine intensive Rotfärbung zu beobachten. Die Reaktion wird nach 16 h abgebrochen und mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.84$)

12.0 mg (24 %) nicht umgesetztes *N*-Methylpyrrol (**80b**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.58$)

5.00 mg (5%) 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-methylpyrrol-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125i**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3048, 2963, 1417, 867, 705 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 6.71$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 2.1 \text{ Hz}$, 6-H), 6.57 (m_c, 1 H, 5'-H), 6.07 (m_c, 1 H, 3'-H od. 4'-H), 5.91 (m_c, 1 H, 3'-H od. 4'-H), 3.59 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.50 (s, 3 H, *N*-CH₃), 3.16 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 2.1 \text{ Hz}$, 5-H), 1.87 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.25 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 205 [$\text{M}^+ + 1$] (10), 204 [M^+] (100), 189 (46), 175 (10), 147 (16), 120 (31), 106 (38), 94 (23), 77 (35), 42 (68).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4$: 204.1375 gef.: 204.1390 Abw.: 1 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.46$)

17.0 mg eines, bisher noch nicht identifizierten, rötlichen Öls.

7.3.2.9 Darstellung von 2-Ethyl-5-(2',5'-dimethylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (125j)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (130 mg, 0.48 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus 2,5-

Dimethylpyrrol (**80c**, 45 mg, 0.48 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 1 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.66$)

61.0 mg (46 %) 2-Ethyl-5-(2',5'-dimethylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125j**) als rote Kristalle mit Schmelzpunkt 116°C (Dichlormethan).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3422, 3368, 2970, 2929, 2865, 1594, 1451, 1359, 736, 693 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.66\text{--}7.62$ (m, 2 H, *ortho*-Ph), 7.27 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.27-7.20 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph), 6.86 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.2 \text{ Hz}$, 6-H), 5.47 (m, 1 H, 4'-H), 4.27 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.2 \text{ Hz}$, 5-H), 3.73 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.15 (s, 3 H, 2'-CH₃ od. 5'-CH₃), 2.05 (s, 3 H, 2'-CH₃ od. 5'-CH₃), 1.30 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 138.82$ (q, C-4), 136.09, 136.53 (2 q, C-2', C-5'), 134.71 (C-6), 128.74, 128.39, 126.29 (Ph), 125.81 (q, Ph), 116.63 (q, C-3'), 106.62 (C-4'), 54.27 (-CH₂-), 29.36 (C-5), 13.17, 13.05 (C-2', C-5'), 11.47 (-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 281 [$\text{M}^+ + 1$] (10), 280 [M^+] (84), 265 (17), 251 (5), 223 (20), 203 (17), 120 (19), 107 (24), 94 (83), 85 (100), 83 (100), 77 (26), 69 (7), 47 (45).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$: 280.1688 gef.: 280.1670 Abw.: - 1.8 mmu

7.3.2.10 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(2',5'-dimethylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125k**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121b** (121 mg, 0.45 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus 2,5-Dimethylpyrrol (**80c**, 46 mg, 0.48 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 16 h abgebrochen und mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.85$)

10.0 mg (22 %) nicht umgesetztes 2,5-Dimethylpyrrol (**80c**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

32.0 mg (33 %) 2-Ethyl-4-methyl-5-(2',5'-dimethylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125k**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3257, 2966, 2919, 1541, 1438, 1382, 678 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.53$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 6.63 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.9 \text{ Hz}$, 6-H), 5.56 (s, 1 H, 4'-H), 3.63 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 2.96 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.9 \text{ Hz}$, 5-H), 2.14, 2.07 (2 s, je 3 H, 2'- CH_3 und 5'- CH_3), 1.78 (s, 3 H, 4- CH_3), 1.22 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 141.85$ (q, C-4), 134.66 (C-6), 124.97, 122.17 (2 q, C-2', C-5'), 114.11 (q, C-3'), 105.44 (C-4'), 52.90 ($-\text{CH}_2-$), 33.78 (C-5), 18.63 (4- CH_3), 11.91, 11.80 (2'- CH_3 , 5'- CH_3), 9.98 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 219 [$\text{M}^+ + 1$] (8), 218 [M^+] (67), 203 (62), 189 (5), 161 (7), 147 (8), 134 (28), 120 (29), 107 (26), 94 (100), 77 (15), 42 (29).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4$: 218.1532 gef.: 218.1540 Abw.: 0.8 mmu

7.3.2.11 Darstellung von 2-Ethyl-5-(2',4'-dimethylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125l**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (137 mg, 0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus 2,4-Dimethylpyrrol (**80d**, 48 mg, 0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) versetzt. Sofort nach Zugabe des Nukleophils **80d** verfärbt sich die Reaktionsmischung rotbraun. Die Reaktion nach 1 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

16.0 mg (11 %) 2-Ethyl-5-(2',4'-dimethylpyrrol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125l**) als braunes Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3416, 3064, 2967, 2936, 1455, 1359, 763, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.88$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.65-7.61 (m, 2 H, *ortho*-Ph), 7.45-7.18 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph), 7.21-7.18 (überlagertes d, 1 H, 6-H), 6.63 (m, 1 H, 5'-H), 4.38 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.4 \text{ Hz}$, 5-H), 3.74 (q, 2 H, $^3J = 7.2$

Hz, -CH₂-), 1.90, 1.89 (2 s, je 3 H, 2'-CH₃, 4'-CH₃), 1.34 (t, 3 H, ³J = 7.2 Hz, -CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃): δ_C = 138.92 (q, C-4), 136.17 (q, Ph), 135.28 (C-6), 129.45, 128.62, 127.04 (Ph), 129.53, 126.29 (2 q, C-2', C-4'), 127.42 (C-5'), 107.73 (q, C-3'), 54.58 (-CH₂-), 30.84, 29.11 (2'-CH₃, 5'-CH₃), 29.96 (C-5), 12.96 (-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 281 [M⁺+1] (2), 280 [M⁺] (16), 265 (12), 186 (11), 120 (8), 107 (16), 98 (11), 84 (100), 77 (10), 56 (6), 41 (6).

HRMS (EI): ber. für C₁₇H₂₀N₄: 280.1688 gef.: 280.1686 Abw.: 0 mmu

2. Fraktion: (R_f = 0.58)

9.00 mg eines, bisher noch nicht identifizierten, rötlichen Öls.

7.3.2.12 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121b) mit 2,4-Dimethylpyrrol (80d)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121b** (100 mg, 0.37 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von 2,4-Dimethylpyrrol (**80d**, 37 mg, 0.38 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 2 h abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: (R_f = 0.88)

5.00 mg (14 %) nicht umgesetztes 2,4-Dimethylpyrrol (**80d**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material

2. Fraktion: (R_f = 0.78)

7.00 mg (9 %) 2-Ethyl-4-methyl-5-(2',4'-dimethylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125m**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3399, 2964, 2929, 1544, 1436, 1386, 709 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H = 7.57 (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 6.87-6.83 (m, 1 H, 5'-H), 6.57 (d, 1 H, ³J_{5,6} = 1.7 Hz, 6-H), 3.64 (q, 2 H, ³J = 7.12 Hz,

-CH₂-), 2.92 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.7$ Hz, 5-H), 1.97, 1.87, 1.68 (3 s, je 3 H, 2'-CH₃, 4'-CH₃, 4-CH₃), 1.25 (t, 3 H, $^3J = 7.12$ Hz, -CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 219 [$M^+ + 1$] (1), 218 [M^+] (3), 217 [$M^+ - 1$] (7), 167 (14), 149 (38), 139 (17), 124 (35), 113 (13), 96 (29), 84 (76), 67 (58), 57 (47), 38 (100), 28 (100).

HRMS (EI): ber. für C₁₂H₁₈N₄: 218.1688 gef.: 218.1691 Abw.: 0.3 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.65$)

3.00 mg eines, bisher nicht identifizierten, rötlichen Öls.

4. Fraktion: ($R_f = 0.58$)

9.00 mg (11 %) 2-Ethyl-4-methyl-5-(3',5'-dimethylpyrrol-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125n**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3392, 2967, 1540, 1451, 1378, 709$ cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 7.64$ (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 6.63 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.5$ Hz, 6-H), 5.60-5.59 (m, 1 H, 4'-H), 3.67 (q, 2 H, $^3J = 7.1$ Hz, -CH₂-), 2.99 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 1.5$ Hz, 5-H), 2.14, 2.07, 1.76 (3 s, je 3 H, 3'-CH₃, 5'-CH₃, 4-CH₃), 1.45 (t, 3 H, $^3J = 7.1$ Hz, -CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 219 [$M^+ + 1$] (1), 218 [M^+] (4), 185 (7), 169 (100), 147 (30), 119 (46), 97 (10), 69 (70), 32 (100).

HRMS (EI): ber. für C₁₂H₁₈N₄: 218.1688 gef.: 218.1665 Abw.: - 2.3 mmu

7.3.2.13 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121a**) mit Thiophen (**128**)

Entsprechend der allg. Vorschrift, wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (146 mg, 0.54 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von Thiophen (**128**, 45 mg, 0.54 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 8 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$)

31.0 mg (69 %) nicht umgesetztes Thiophen (**128**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.3.2.14 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121a**) mit Furan (**129**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (153 mg, 0.56 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von Furan (**129**, 38 mg, 0.56 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 6 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.83$)

27.0 mg eines, bisher nicht identifizierten, rötlichen Öls.

2. Fraktion: ($R_f = 0.45$)

18.0 mg (20 %) 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) als gelbliche Kristalle mit Schmp. 96°C. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.3.2.15 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121a**) mit Imidazol (**130**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (94 mg, 0.34 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von Imidazol (**130**, 26 mg, 0.38 mmol) in abs. Dichlormethan (2 mL) versetzt. Es ist sofort eine heftige Gasentwicklung und die Bildung eines Feststoffes zu beobachten. Die Farbe ändert sich dabei von leicht gelblich nach rotbraun. Die Reaktion wird nach 2 h abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

Ausbeute:

11.0 mg (47 %) *1,3H*-Imidazoliumtetrafluoroborat (**222**) als farblose Kristalle mit Schmp. 146-148°C.

MS (FD): m/z (%) = 225 $[M + K^+]+1$ (10), 224 $[M + K^+]$ (3), 70 $[K^++1]$ (100), 69 $[K^+]$ (28).

1. Fraktion: ($R_f = 0.91$)

23.0 mg eines bisher nicht identifizierten rötlichen Öls.

7.3.2.16 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121a) mit Dimethylresorcin (84b)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (198 mg, 0.73 mmol) in abs. Dichlormethan (6 mL) gelöst und mit einer Lösung von Dimethylresorcin (**84b**, 100 mg, 0.73 mmol) in abs. Dichlormethan (4 mL) versetzt. Nachdem nach 2 d bei Raumtemperatur dünnschichtchromatographisch keinerlei Umsetzung zu beobachten ist, wird noch 28 d auf Siedetemperatur erhitzt und anschließend abgebrochen. Der Rückstand wird mit Lfm. 6 gereinigt. Neben dem eingesetzten Nukleophil wurde nur noch ein nicht auftrennbares Produktgemisch erhalten.

1. Fraktion: ($R_f = 0.89$)

80.0 mg (80 %) nicht umgesetztes Dimethylresorcin (**84b**) als farbloses Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.3.2.17 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (121a) mit *N,N*-Dimethylanilin (83b)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (102 mg, 0.37 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von *N,N*-Dimethylanilin (**83b**, 45 mg, 0.37 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 3 d abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.85$)

36.0 mg (80 %) nicht umgesetztes *N,N*-Dimethylanilin (**83b**) als farbloses Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.4 Darstellung von 1-Ethyl-3,4-bis(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazol (**126a**) aus 2-Ethyl-5-(indol-3'-yl)-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125a**)

In einem mit Argon gespülten Kolben werden 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125a** (50 mg, 0.17 mmol) und Indol (**46a**, 20 mg, 0.17 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (0.01 mL) versetzt. Bei der dünnschichtchromatographischen Verfolgung ist die Bildung eines neuen Produktes an der erwarteten Position zu beobachten. Es wird nochmals mit Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (je 0.01 mL) versetzt, bis kein Edukt **125a** mehr nachweisbar ist. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.34$)

16.0 mg (24 %) 1-Ethyl-3,4-bis(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazol (**126a**) als rötliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.5 Versuche zur Oxidation der 4,5-Dihydropyrazole **135**

7.5.1 Versuch zur Oxidation von 1-Ethyl-4,5-bis(indol-3'-yl)-3-phenyl-4,5-dihydro-pyrazol (**135a**) mit DDQ (**136**)

Das 4,5-Dihydropyrazol **135a** (20 mg, 0.05 mmol) wird in abs. Dioxan (5 mL) gelöst, und mit DDQ (**136**, 23 mg, 0.10 mmol) versetzt. Nach 16 h bei Siedetemperatur ist dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Essigsäure-ethylester aufgenommen und dünnschichtchromatographisch untersucht. Dabei wird ein komplexes, nicht auftrennbares Produktgemisch gefunden.

7.5.2 Versuch zur Oxidation von 1-Ethyl-4,5-bis(indol-3'-yl)-3-methyl-4,5-dihydro-pyrazol (**135b**) mit DDQ (**136**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird das 4,5-Dihdropyrazol **135b** (33 mg, 0.10 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 45 mg, 0.20 mmol) versetzt. Nach 16 h bei Siedetemperatur ist dünnschichtchromatographisch kein Edukt, sondern nur ein komplexes Produktgemisch nachweisbar. Der Reaktionsansatz wird nicht weiter aufgearbeitet.

7.6 Versuche zur Oxidation der dargestellten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125**

7.6.1 Allgemeine Vorschrift der Umsetzungen von 1,2,3-Triaziniumsalzen **121** mit Nukleophilen in Gegenwart von Luftsauerstoff

Entsprechend der allg. Vorschrift **7.3.1** wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a,b** (1.00 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL für **121a**) bzw. Acetonitril (5 mL für **121b**) gelöst und bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Nukleophil **46a** bzw. **80c** (1.00 mmol) versetzt. Durch einen angebrachtes Glasrohr wird während der Reaktion langsam Druckluft durch die Mischung geleitet. Nach 16 h ist dünnschichtchromatographisch ein komplexes Produktgemisch erkennbar, welches nicht weiter aufgearbeitet wird.

7.6.2 Allgemeine Vorschrift der Oxidationsversuche mit DDQ (**136**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125a,b,f,g** (0.50 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) mit DDQ (**136**, 1.00 mmol) versetzt. Da nach 2 h bei Raumtemperatur dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung erkennbar ist, wird weitere 2 h auf Siedetemperatur erhitzt. Dabei kommt es zur völligen Zersetzung der eingesetzten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **125a,b,f,g**. Die Reaktionsmischungen werden nicht aufgearbeitet.

7.6.3 Untersuchung der Hydridübertragung an den 2,5-Dihydro-1,2,3-triazinen **125f,g**

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben wird das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125f** (10 mg, 0.03 mmol) bzw. **125g** (10 mg, 0.04 mmol) in mit Molekularsieb 4Å getrocknetem *deutero*-Acetonitril (2 mL) unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit einer Aceton/Trockeneismischung auf - 20°C gekühlt. Dazu wird eine mit Eiswasser vorgekühlte Lösung aus Phenylglyoxylsäure-methylester (**142**, 5 mg, 0.03 mmol bzw. 6.5 mg, 0.04 mmol) und Magnesiumperchlorat (7 mg, 0.03 mmol bzw. 9 mg, 0.04 mmol) in *deutero*-Acetonitril (3 mL) unter Schutzgas getropft. Die Reaktion wird bei - 20°C aufbewahrt und es werden alle 8 h ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Nachdem nach 8 h keine Reaktion erkennbar ist, wird die Reaktionmischung auf 0°C aufgetaut und weitere 8 h beobachtet. Anschließend wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt und nach 72 h auf Siedetemperatur erhitzt. Nach insgesamt 6 d sind im ¹H-NMR minimale Änderungen feststellbar. Die erwartete vollständige Umsetzung der Edukte **125f,g** zu den 1,2,3-Triaziniumsalzen **145** wird nicht beobachtet.

7.6.4 Untersuchung der Hydridübertragung an 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134c**)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben wird das Pentan-2,4-dion **134c** (69 mg, 0.24 mmol) in mit Molekularsieb 4Å getrocknetem *deutero*-Acetonitril (3 mL) vorgelegt und unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Phenylglyoxylsäure-methylester (**142**, 40 mg, 0.24 mmol) und Magnesiumperchlorat (54 mg, 0.24 mmol) in *deutero*-Acetonitril (1 mL) versetzt. Es ist ein sofortiger Farbumschlag nach weinrot zu beobachten. Die Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt und nach 16 h auf Siedetemperatur erhitzt. Auch nach 96 h bei Siedetemperatur ist keine wesentliche Abnahme des Eduktes **134c** im ¹H-NMR zu beobachten, so daß der Versuch abgebrochen wird.

7.7 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalze **121** mit C,H-aciden Substanzen **132**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird die C,H-acide Verbindung **132** (0.50 – 1.00 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird in abs. Tetrahydrofuran (2 mL) suspendiertes Natriumhydrid (0.50 - 1.00 mmol) portionsweise zugegeben und die Reaktionsmischung bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung bei 0°C gerührt. Zu der deprotonierten Verbindung **133** gibt man eine Lösung aus 1,2,3-Triaziniumsalz **121** (0.40 – 0.80 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL), läßt auf Raumtemperatur erwärmen und beobachtet die einsetzende Reaktion dünnsschichtchromatographisch. Sobald keine Änderung mehr feststellbar ist, wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

7.7.1 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Malonsäure-dimethylester (**132a**, 92 mg, 0.70 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (17 mg, 0.70 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**, 157 mg, 0.58 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) langsam zu der farblosen Reaktionsmischung getropft. Die Lösung verfärbt sich leicht gelblich. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird die Reaktion abgebrochen und mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.78$)

72.0 mg (39 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134a**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3067, 2956, 1757, 1737, 1440, 1262, 767, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.71\text{--}7.68$ (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), $7.37\text{--}7.24$ (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 6.87 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.5 \text{ Hz}$, 6'-H), 4.53 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.5 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2} = 10.3 \text{ Hz}$, 5'-H), 3.83 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.67 (s, 3 H, -OCH₃), 3.35 (d, 1 H, $^3J_{2,5'} = 10.3 \text{ Hz}$, 2-H), 3.20 (s, 3 H, -OCH₃), 1.35 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

^{13}C -NMR (75.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} = 167.65 (q, C=O), 149.45 (q, C-4'), 134.51 (q, Ph), 130.36, 129.31, 128.60 (Ph), 125.93 (C-6'), 54.50 (-CH₂-), 53.16, 52.67 (-OCH₃), 46.09 (C-2), 31.23 (C-5'), 13.40 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 318 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 317 [M^+] (11), 186 (100), 158 (20), 115 (20), 104 (28), 77 (14), 59 (7).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$: 317.1376 gef.: 317.1359 Abw.: - 1.7 mmu

2. Fraktion: (R_f = 0.37)

26.0 mg eines bisher noch nicht identifizierten farblosen Öls.

7.7.2 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (134a)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Malonsäure-dimethylester (**1321**, 60 mg, 0.45 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (11 mg, 0.45 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**, 121 mg, 0.45 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) zugegeben. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: (R_f = 0.81)

108 mg (94%) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134b**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (Film): ν = 2956, 2867, 1749, 1440, 1243, 1157, 1034, 852 cm^{-1} .

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} = 6.62 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.0$ Hz, 6'-H), 3.69-3.61 (9 H, 2 x OCH₃, -CH₂-, 5'-H), 3.40-3.32 (d, 1 H, $^3J_{2,5'} = 9.9$ Hz, 2-H), 1.97 (s, 3 H, 4'-CH₃), 1.23 (t, 3 H, $^3J = 7.1$ Hz, -CH₃).

^{13}C -NMR (75.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} = 166.95, 166.47 (q, C=O), 136.14 (q, C-4'), 127.95 (C-6'), 52.97 (-CH₂-), 51.89, 51.81 (OCH₃), 45.10 (C-2), 34.60 (C-5'), 19.98 (4'-CH₃), 11.90 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 256 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 255 [M^+] (4), 196 (1), 181 (3), 164 (5), 137 (3), 124 (100), 96 (11), 85 (19), 83 (21), 53 (8), 42 (18).

HRMS (EI): ber. für $C_{11}H_{17}N_3O_4$: 255.1219 gef.: 255.1233 Abw.: 1.4 mmu

Die Zuordnung der NMR Signale erfolgte durch (H,H)- und (C,H)-COSY Spektren.

7.7.3 Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (134c)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Acetylaceton (**132b**, 66 mg, 0.66 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (16 mg, 0.66 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (**121a**, 150 mg, 0.55 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) langsam zugetropft. Die Lösung verfärbt sich leicht gelblich und der ausgefallene Feststoff löst sich. Nach 3 h bei 0°C wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.86$)

112 mg (72 %) 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134c**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 3064, 2975, 2936, 1730, 1707, 1451, 1362, 767, 693 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.68\text{--}7.63$ (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), $7.33\text{--}7.26$ (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 6.78 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.5 \text{ Hz}$, 6'-H), 4.56 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.5 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2} = 9.5 \text{ Hz}$, 5'-H), $3.86\text{--}3.79$ (überlagertes q, 3 H, -CH₂-, 2-H), 2.03 (s, 3 H, -CH₃), 1.88 (s, 3 H, -CH₃), 1.33 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 202.81, 201.65$ (q, 2x C=O), $135.31, 134.18$ (q, Ph, C-4'), $128.80, 129.69, 126.39$ (Ph), 131.95 (C-6'), 58.28 (C-2'), 53.36 (-CH₂-), $31.90, 29.78$ (1-CH₃, 5-CH₃), 30.41 (C-5'), 13.15 (-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 286 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 285 [M^+] (6), 242 (25), 196 (4), 186 (100), 158 (7), 103 (28), 77 (10), 43 (18).

HRMS (EI): ber. für $C_{16}H_{19}N_3O_2$: 285.1477 gef.: 285.1477 Abw.: 0.0 mmu

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch (H,H)- und (C,H)-COSY Spektren.

7.7.4 Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134d**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Acetylaceton (**132b**, 62 mg, 0.62 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (15 mg, 0.62 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (**121b**, 138 mg, 0.51 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) zugegeben. Nach 1 h wird die Reaktion abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.91$)

4.00 mg eines bisher nicht identifizierten orangefarbenen Öls.

2. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

37.0 mg (33 %) 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134d**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 2966, 2930, 1738, 1714, 1565 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 6.55\text{--}6.52$ (m, 1 H, 6'-H), 3.75–3.72 (überlagertes q, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 3.63 (d, 1 H, $^3J_{2,5'} = 9.6 \text{ Hz}$, 2-H), 3.46 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.1 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2} = 9.6 \text{ Hz}$, 5'-H), 2.13, 2.07, 1.93 (3 s, je 3 H, 1- CH_3 , 5- CH_3 , 4'- CH_3), 1.16 (überlagertes t, 3 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 200.79, 199.58$ (q, 2x C=O), 148.08 (q, C-4'), 130.17 (C-6'), 61.26, 58.52 (1- CH_3 , 5- CH_3), 57.52 ($-\text{CH}_2-$), 40.02 (C-2), 34.87 (4'- CH_3), 29.43 (C-5'), 15.77 ($-\text{CH}_2\text{--CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 224 [$\text{M}^+ + 1$] (2), 223 [M^+] (12), 222 [$\text{M}^+ - 1$] (100), 179 (24), 124 (38), 96 (8), 43 (18).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$: 223.1321 gef.: 223.1267 Abw.: - 5.4 mmu

Die NMR-Spektren werden durch die in geringem Anteil vorliegende Enolform überlagert.

7.7.5 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134e**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Acetessigsäure-ethylester (**132c**, 87 mg, 0.67 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (16 mg, 0.67 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**, 152 mg, 0.56 mmol) abs. Acetonitril (3 mL) zugegeben, noch 16 h bei 0°C gerührt und anschließend aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.86$)

116 mg (67 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134e**) als orangefarbenen Öls.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 3068, 2991, 2930, 1729, 1591, 1367, 766, 690 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 13.21$ (br. s, 0.3 H, -OH der Enolform, mit D_2O austauschbar), 7.72-7.68 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.30-7.24 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 6.85-6.83 (überlagertes d, 1 H, 6'-H), 4.59-4.53 (überlagertes dd, 1 H, 5'-H), 4.11-4.08 (überlagertes d, 0.3 H, 5'-H, Enolform), 3.86-3.81 (überlagertes q, 2 H, -CH₂-), 3.68-3.61 (überlagertes q, 2 H, -CH₂-), 3.54 (d, 1 H, $^3J_{2,5'} = 10.2 \text{ Hz}$, 2-H), 2.06 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.96 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.36 (t, 3 H, -CH₃), 0.88 (t, 3 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 202.08$ (q, C=O), 167.47 (q, C=O), 135.03 (q, C-4'), 134.73 (q, C-4'), 131.62, 130.88, 129.75, 129.35, 129.09 (Ph, C-6'), 128.90, 126.09 (q, Ph), 62.00 (-CH₂- Ester), 61.23 (q, C-3, Enol), 54.47 (*N*-CH₂-CH₃), 53.99 (C-2), 52.95 (q, C-2, Enol), 31.42, 31.27 (4-CH₃), 30.87, 29.62 (C-5'), 14.08, 13.57, 13.41 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 316 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 315 [M^+] (10), 272 (1), 242 (4), 224 (10), 186 (100), 158 (14), 115 (8), 103 (38), 77 (14).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$: 315.1556 gef.: 315.1597 Abw.: 4.1 mmu

Die Zuordnung der NMR Signale erfolgte durch (H,H)- und (C,H)-COSY Spektren. Es liegt in CDCl_3 ein Gleichgewicht Keto/Enolform im ungefähren Verhältnis von 3:1 vor.

7.7.6 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134f**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Acetessigsäure-ethylester (**132c**, 74 mg, 0.56 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (14 mg, 0.56 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**, 125 mg, 0.47 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) zugegeben, die Reaktion nach 1 h abgebrochen und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.64$)

91.0 mg (76 %) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134f**) als eines rotbraunen Öls.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 2986, 2940, 1744, 1713, 1581, 1240, 1016 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 6.68$ (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.0 \text{ Hz}$, 6'-H), 6.66 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.0 \text{ Hz}$, 6'-H), 4.22-4.18 (überlagertes q, 4 H, O- CH_2 -), 3.77-3.61 (m, 8 H, N- CH_2 -, 5'-H, 2-H), 2.26 (s, 3 H, 4- CH_3), 2.16 (s, 3 H, 4- CH_3), 2.04, 2.02 (2x s, 3 H, 4'- CH_3), 1.32-1.25 (überlagertes t, 12 H, - CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 201.61, 200.58$ (q, 2x C=O), 167.60, 167.08 (q, 2x C=O Ester), 138.35, 138.18 (q, 2x C-4'), 130.06, 129.88 (C-6'), 61.08 (O- CH_2 - CH_3), 54.00 (N- CH_2 - CH_3), 53.74, 53.44 (2x C-5'), 35.43, 35.25 (2x C-2), 30.69, 29.88 (2x C-4), 21.42, 21.21 (2x 4'- CH_3), 14.01, 12.89, 12.87 (- CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 254 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 253 [M^+] (7), 206 (1), 180 (7), 164 (5), 124 (100), 96 (7), 83 (5), 68 (4), 41 (8).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$: 253.1427 gef.: 253.1400 Abw.: - 2.7 mmu

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte durch (H,H)- und (C,H)-COSY Spektren. Es liegt in CDCl_3 ein Gleichgewicht Keto/Enolform im ungefähren Verhältnis von 1:1 vor.

7.7.7 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134g**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Cyclohexan-1,3-dion (**132d**, 83 mg, 0.74 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (18 mg, 0.75 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (**121a**, 168 mg, 0.62 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) zugegeben, 16 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.78$)

70.0 mg (38 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134g**) als rotes Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3416, 3068, 2944, 2870, 1587, 1378, 1192, 771, 690 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.79\text{--}7.73$ (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.35–7.29 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 7.00 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.6 \text{ Hz}$, 6'-H), 5.66 (d, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.6 \text{ Hz}$, 5'-H), 3.74 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.36–2.29 (m, 4 H, 4-CH₂-, 6-CH₂-), 1.80–1.76 (m, 2 H, 5-CH₂-), 1.34 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 146.24$ (q, C-4'), 141.69 (C-6'), 133.48 (q, Ph), 130.32, 128.30, 126.23 (Ph), 112.19 (q, C-2), 54.43 (N-CH₂-CH₃), 25.39 (C-5'), 20.21, 19.97 (-CH₂-), 12.13 (N-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 298 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 297 [M^+] (2), 250 (4), 223 (7), 186 (11), 159 (14), 115 (12), 103 (45), 77 (32), 55 (58), 42 (95), 32 (100).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$: 297.1477 gef.: 297.1495 Abw.: 1.8 mmu

In CDCl_3 liegt **134g** bei Raumtemperatur annähernd zu 100% in der Enolform vor. Das C-1 bzw. C-3 sowie OH-Signal ist aufgrund der zu geringen Pulszeit nicht sichtbar.

7.7.8 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134h**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Cyclohexan-1,3-dion (**132d**, 63 mg, 0.55 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (13 mg, 0.55 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-

triaziniumhexafluorophosphat (**121b**, 120 mg, 0.46 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) zugegeben, 1 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

26.0 mg (24 %) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134h**) als orange-braunes Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 3435, 2971, 2925, 1629, 1389, 1196 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 6.85$ (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.4 \text{ Hz}$, 6'-H), 4.89 (d, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.4 \text{ Hz}$, 5'-H), 3.71 (br. s, 1 H, OH, mit D_2O austauschbar), 3.59 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, N-CH₂-CH₃), 2.40-2.27 (m, 4 H, 4-CH₂-, 6-CH₂-), 1.85-1.79 (m, 5 H, 5-CH₂-, 4'-CH₃), 1.22 (t, 3 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, N-CH₂-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 149.97$ (q, C-4'), 141.20 (C-6'), 111.20 (C-2), 53.95 (N-CH₂-CH₃), 29.22 (C-5'), 20.46 (-CH₂-), 20.34 (4'-CH₃), 11.89 (N-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 236 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 235 [M^+] (7), 220 (5), 206 (8), 178 (6), 151 (4), 124 (9), 83 (9), 73 (42), 55 (32), 43 (100).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$: 235.1321 gef.: 235.1305 Abw.: - 1.6 mmu

In CDCl_3 liegt **134h** bei Raumtemperatur annähernd zu 100% in der Enolform vor. Das C-1 bzw. C-3 Signal ist aufgrund der zu geringen Pulszeit nicht sichtbar.

7.7.9 Darstellung von 2-Ethyl-4-phenyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134i**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Nitroethan (**132e**, 50 mg, 0.67 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (4 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (16 mg, 0.67 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (**121a**, 150 mg, 0.55 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) zugegeben, 3 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.88$)

67.0 mg (47 %) 2-Ethyl-4-phenyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134i**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3064, 2983, 2932, 1645, 1556, 1451, 1359, 771, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.72\text{--}7.67$ (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), $7.35\text{--}7.25$ (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 6.65 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.2 \text{ Hz}$, 6-H), $4.41\text{--}4.39$ (m, 2 H, 5-H, 1'-H), 3.81 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.39 (d, 3 H, $^3J_{1',2'} = 6.4 \text{ Hz}$, 1'-CH₃), 1.15 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 171.28$ (q, C-4), 155.78 (C-6), 132.28 (q, Ph), $129.55, 128.69, 126.63$ (Ph), 79.27 (C-1'), 54.59 (-CH₂-), 35.51 (C-5), 15.62 (1'-CH₃), 13.46 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = $261 [\text{M}^+ + 1]$ (1), $260 [\text{M}^+]$ (9), 213 (7), 186 (100), 158 (5), 103 (21), 77 (4), 43 (28).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$: 260.1273 gef.: 260.1277 Abw.: 0.4 mmu

7.7.10 Darstellung von 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (134j)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird Nitroethan (**132e**, 40 mg, 0.53 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (13 mg, 0.53 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (**121b**, 142 mg, 0.53 mmol) in abs. Acetonitril (4 mL) zugegeben, 1 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.82$)

27.0 mg (26 %) 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134j**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3047, 2991, 2965, 1648, 1547, 1438, 1121 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 6.51$ (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.0 \text{ Hz}$, 6'-H), 3.68 (dd, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.0 \text{ Hz}$, $^3J_{1',5} = 9.8 \text{ Hz}$, 5'-H), 3.59 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.43 (qd, 1 H, $^3J_{1',5} = 9.8 \text{ Hz}$, $^3J_{1',2'} = 6.4 \text{ Hz}$, 1-H), 1.91 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.39 (d, 3 H, $^3J_{1',2'} = 6.4 \text{ Hz}$, 1'-CH₃), 1.13 (-CH₂-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = $199 [\text{M}^+ + 1]$ (1), $198 [\text{M}^+]$ (12), 151 (11), 124 (100), 96 (8), 42 (38).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$: 198.1117 gef.: 198.1131 Abw.: 1.4 mmu

7.7.11 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(1'-methyl-1*H*-benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**134k**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird (1'-Methylbenzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**146**, 113 mg, 0.66 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (16 mg, 0.67 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**, 150 mg, 0.55 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) zugegeben und nach 2 h bei 0°C aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.90$)

85.0 mg (44 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(1'-methyl-1*H*-benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**134k**) als zähflüssiges rötliches Öl.

Da im Produkt **134k** zwei Stereozentren 5'-H und 2-H benachbart sind, liegt ein Diastomerengemisch der beiden Enantiomerenpaare (5'S/2S)/(5'R/2R) und (5'S/2R)/(5'R/2S) vor. Diese sind in den NMR Spektren unterscheidbar und werden mit Dia1 und Dia2 gekennzeichnet. Mit *Imid* sind $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Signale des Benzimidazolrestes bezeichnet.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3439, 3056, 2979, 2970, 2870, 2248, 1482, 1447, 1359, 1281, 767, 748, 693 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.96\text{--}7.94$ (m, 2 H, *ortho*-Ph-H, Dia1), 7.76 (m_c, 1 H, H-7' Imid, Dia1), 7.68 (m_c, 1 H, H-7' Imid, Dia2), 7.33, 7.25, 7.19, 7.17, 7.08, 6.89, 6.80 (jeweils m_c, insg. 17 H, 10 H: H-arom. Dia1, Dia2; 6 H: H-4', H-5', H-6' Imid Dia1, Dia2; 1 H, H-6' Dia2), 6.59 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.6 \text{ Hz}$, 6'-H, Dia1), 5.10 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.6 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2'} = 10.0 \text{ Hz}$, 5'-H Dia1), 4.64 (dd, $^3J_{5',6'} = 4.5 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2'} = 9.9 \text{ Hz}$, 5'-H, Dia2), 4.06–4.89 (m, 6 H, 2x -CH₂- Dia1, Dia2; 2x H-2 Dia1, Dia2), 3.56, 3.27 (s, je 3 H, N-CH₃ Dia1, Dia2), 1.40 (t, 3 H, -CH₂-CH₃, Dia1), 1.34 (t, 3 H, -CH₂-CH₃, Dia2).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 144.02, 143.95$ (q, C-4', Dia1, Dia2), 141.16, 141.13 (q, C-3a, C-7a, Dia1, Dia2), 133.54 (q, C-2' Imid, Dia1), 132.62 (q, C-2' Imid, Dia2), 134.76, 134.31, 132.71 (q, Ph), 128.82, 128.16, 127.68, 127.60, 127.20, 127.08, 125.62, 124.33, 122.70, 122.38, 121.98, 121.81, 119.17, 118.95 (C-5', C-6', C-7' Imid

Dia1, Dia2; Ph; C-6' Dia1, Dia2), 114.83, 114.75 (q, -CN Dia1, Dia2), 108.68, 108.35 (C-4' Imid Dia1, Dia2), 53.80, 53.68 (-CH₂- Dia1, Dia2), 34.26 (C-5' Dia2), 32.58 (C-5' Dia1), 29.06, 28.89 (N-CH₃ Dia1, Dia2), 23.88, 22.40 (C-2 Dia1, Dia2), 12.53, 12.45 (-CH₂-CH₃ Dia1, Dia2).

MS (EI, 70eV, 150°C): Dia1 m/z (%) = 357 [$M^+ + 1$] (1), 356 [M^+] (3), 186 (100), 171 (61), 156 (7), 145 (4), 131 (20), 115 (1), 103 (35), 90 (6), 77 (28), 63 (9), 51 (10), 32 (25).

MS (EI, 70eV, 200°C): Dia2 m/z (%) = 356 [M^+] (1), 355 [$M^+ - 1$] (4), 186 (28), 171 (100), 156 (11), 131 (34), 116 (2), 103 (25), 90 (6), 77 (29), 63 (10), 51 (15), 32 (31).

HRMS (EI):Dia1 ber. für C₂₁H₂₀N₆: 356.1749 gef.: 356.1720 Abw.: - 2.9 mmu

HRMS (EI):Dia2 ber. für C₂₁H₂₀N₆ [$M^+ - 1$]: 355.1671 gef.: 355.1639 Abw.: - 3.2 mmu

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von zweidimensional korrelierten (H,H)-COSY, (H,C)-COSY, (H,H)-NOESY und (H,C)-long range NMR-Spektren.

2. Fraktion: (R_f = 0.51)

40.0 mg einer bisher nicht identifizierten Substanz. Nach Aufarbeitung der Säulenchromatographie waren dünnenschichtchromatographisch nicht auftrennbare Reaktionsprodukte zu erkennen. Vermutlich hat sich die isolierte Substanz bei der Aufarbeitung zersetzt.

3. Fraktion: (R_f = 0.33)

46.0 mg (41 %) (1'-Methylbenzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**132d**) als leicht gelbliche Kristalle. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.7.12 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**) mit (1'-Methylbenzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**146**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird (1'-Methylbenzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**146**, 81 mg, 0.47 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (13 mg, 0.54 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**, 106 mg, 0.40 mmol) in abs. Acetonitril (3

mL) zugegeben, 3 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.84$)

52.0 mg (42 %) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(1'-methyl-1*H*-benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**150l**) als rötliches Öl.

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR Signale, die den Benzimidazolrest bezeichnen sind mit *Imid* gekennzeichnet.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3439, 2967, 2928, 2186, 1560, 1455, 1374, 953, 748 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.42$ (s, 1 H, 6'-H), 7.75-7.72 (m, 1 H, 4'-H Imid), 7.37-7.29 (m, 3 H, 5'-H, 6'-H, 7'-H Imid), 4.13 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.87 (s, 3 H, N-CH₃), 2.75 (s, 3 H, 4'-CH₃), 1.42 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 147.51$ (q, C-4'), 141.53, 138.80 (C-4a', C-7a' Imid), 138.39 (C-6'), 134.79 (q, C-2' Imid), 122.41, 121.62, 118.47 (C-4', C-5', C-6' Imid), 117.17 (q, -C \equiv N), 108.47 (C-7' Imid), 82.12, 76.20 (C-5', C-2), 55.75 (-CH₂-), 29.95 (N-CH₃), 20.37 (4'-CH₃), 13.32 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 293 [$\text{M}^+ + 1$] (17), 292 [M^+] (99), 277 (32), 266 (7), 247 (5), 235 (100), 220 (24), 208 (37), 194 (30), 181 (7), 132 (65), 118 (4), 102 (9), 77 (18), 51 (4), 42 (9).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6$: 292.1437 gef.: 292.1439 Abw.: 0.2 mmu

7.7.13 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (134m)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird (Benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**147**, 115 mg, 0.66 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (16 mg, 0.67 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**, 150 mg, 0.55 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) zugegeben, 2 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.87$)

78.0 mg (40 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**134m**) als rötliches Öl.

Da im Produkt **134m** zwei Stereozentren 5'-H und 2-H benachbart sind, liegt ein Diastomerengemisch der beiden Enantiomerenpaare (5'S/2S)/(5'R/2R) und (5'S/2R)/(5'R/2S) vor. Diese sind in den NMR Spektren unterscheidbar und werden mit Dia1 und Dia2 gekennzeichnet. Mit *Imid* sind $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Signale des Benzimidazolrestes bezeichnet.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3064, 2967, 2928, 2874, 2244, 1583, 1444, 1359, 763, 728, 697 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.03$ (m_{c} , 1 H, 4'-H od. 7'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 7.90 (m_{c} , 3 H, *ortho*-Ph-H Dia1, 4'-H od. 7'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 7.81 (m_{c} , 1 H, 4'-H od. 7'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 7.63 (m_{c} , 1 H, 4'-H od. 7'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 7.46 (m_{c} , 1 H, 5'-H od. 6'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 7.37-7.32 (m, 7 H, 2 H: *ortho*-Ph-H Dia2; 3 H: *meta*, *para*-Ph-H Dia1 od. Dia2; 2 H: 5'-H od. 6'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 7.26 (m_{c} , 1 H, 5'-H od. 6'-H Imid, Dia1 od. Dia2), 6.97-6.94 (m, 4 H, 1 H: 6'-H Dia2; 3 H: *meta*, *para*-Ph-H Dia1 od. Dia2), 6.62 (d, 1 H, $^3J_{6',5'} = 4.6 \text{ Hz}$, 6'-H Dia1), 4.80 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.6 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2} = 9.5 \text{ Hz}$, 5'-H Dia1), 4.62 (dd, 1 H, $^3J_{5',6'} = 4.4 \text{ Hz}$, $^3J_{5',2} = 8.9 \text{ Hz}$, 5'-H, Dia2), 4.18 (d, 1 H, $^3J_{2,5'} = 9.5 \text{ Hz}$, 2-H, Dia1), 4.13 (d, 1 H, $^3J_{2,5'} = 8.9 \text{ Hz}$, 2-H, Dia2), 3.96 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.90 (d, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 1.38 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃), 1.32 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 160.49, 160.17$ (q, C-4', Dia1 u. Dia2), 152.92, 152.88 (q, C-3a Imid, Dia1 u. Dia2), 133.87, 133.75 (q, C-7a Imid, Dia1 u. Dia2), 129.76, 129.02, 128.74, 128.22 (q, 2x C-2' Imid Dia1 u. Dia2, 2x Ph), 126.90, 126.84, 126.83, 126.66, 126.21, 125.95, 125.58, 123.85, 123.57, 121.78, 121.58 (Ph, C-4' und C-7' Imid, C-6' Dia u. Dia2), 116.44, 116.29 (q, -CN, Dia1 u. Dia2), 54.70, 54.46 (-CH₂-, Dia1 u. Dia2), 35.67 (C-5', Dia2), 34.92 (C-5', Dia1), 31.97 (C-2, Dia2), 30.63 (C-2, Dia1), 13.49, 13.35 (-CH₃, Dia1 u. Dia2).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 359 [M^+] (1), 358 [$\text{M}^+ - 1$] (1), 186 (100), 174 (33), 158 (15), 103 (48), 77 (17), 63 (13).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$: 359.1205 gef.: 359.1237 Abw.: 3.2 mmu

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von zweidimensional korrelierten (H,H)-COSY, (H,C)-COSY, (H,H)-NOESY und (H,C)-long range NMR-Spektren.

7.7.14 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**) mit (Benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**147**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird (Benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**147**, 96 mg, 0.55 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (13 mg, 0.55 mmol) deprotoniert. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**, 106 mg, 0.40 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) zugegeben, 4 h bei 0°C gerührt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

Es wird ein komplexes, nicht auftrennbares Produktgemisch erhalten.

7.8 Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der dargestellten 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **134**

Ein einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **134** (0.10 – 0.50 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzochinon (**136**, 0.20 – 1.00 mmol) in abs. Dioxan (8 - 10 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und das Lösungsmittel i. Vak. eingengt, wenn keine Änderung mehr feststellbar ist. Das ausgefallene 2,3-Dichloro-5,6-dibenzo-dihydrochinon (**223**) wird abfiltriert, mit Dioxan (2 x 2 mL) gewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt.

7.8.1 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150a)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134a**, 60 mg, 0.19 mmol) in abs. Dioxan (6 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit DDQ (**136**, 86 mg, 0.37 mmol) oxidiert. Es ist sofort nach der Zugabe des Oxidationsmittels eine Farbänderung von orange über grünbraun nach rotbraun und dünnschichtchromatographisch die Bildung eines neuen Produktes, unter UV Licht intensiv gelb leuchtend, zu beobachten. Nach 3 d wird aufgearbeitet und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

60.0 mg (100 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150a**) als intensiv gelbes Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3007, 2966, 1723, 1683, 1545, 1268, 802, 705 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.14$ (s, 1 H, 6'-H), 7.44-7.39 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.34-7.28 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 4.14 (q, 2 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.63 (s, 3 H, -OCH₃), 2.90 (s, 3 H, -OCH₃), 1.42 (t, 3 H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 167.43, 166.28$ (q, C=O), 146.61 (q, C-4'), 138.29 (C-6'), 136.22 (q, C-2), 129.29, 128.56, 126.98 (Ph), 128.32 (q, Ph), 101.49 (q, C-5'), 56.57 (-CH₂-), 51.87, 51.28 (-OCH₃), 14.46 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 316 [$\text{M}^+ + 1$] (3), 315 [M^+] (35), 284 (9), 255 (100), 241 (10), 224 (32), 214 (6), 197 (12), 182 (26), 173 (15), 140 (17), 115 (21), 105 (89), 77 (57), 69 (26), 55 (46), 43 (51), 32 (68).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: 315.1219 gef.: 315.1231 Abw.: 1.2 mmu

7.8.2 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (150b)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134b**, 75 mg, 0.29 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 133 mg, 0.58 mmol) oxidiert. Die nach kurzer Zeit

leuchtend gelbe Reaktionsmischung wird 19 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.64$)

22.0 mg (30 %) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**) als intensiv gelbes Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 2966, 1729, 1688, 1566, 1438, 1031, 807 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.43$ (s, 1 H, 6'-H), 4.06 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.70 (s, 3 H, -OCH₃), 3.69 (s, 3 H, -OCH₃), 2.09 (s, 3 H, 4'-CH₃), 1.34 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 254 [$\text{M}^+ + 1$] (8), 253 [M^+] (79), 238 (4), 222 (77), 208 (10), 190 (100), 182 (7), 163 (48), 153 (17), 137 (27), 123 (14), 105 (26), 77 (22), 67 (26), 51 (46).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$: 253.1063 gef.: 253.1101 Abw.: 3.8 mmu

2. Fraktion: ($R_f = 0.34$)

20.0 mg eines bisher noch nicht identifizierten rötlichen Öls.

7.8.3 Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-pentan-2,4-dion (150c**)**

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134c**, 80 mg, 0.28 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 128 mg, 0.56 mmol) oxidiert. Die Reaktionsmischung verfärbt sich braun-grünlich und wird nach 16 h aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.68$)

19.0 mg (24 %) 3-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-pentan-2,4-dion (**150c**) als gelbes Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3013, 2976, 1745, 1716, 1565, 782, 701 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} = 9.27 (s, 1 H, 6'-H), 7.46-7.38 (m, 2 H, Ph), 7.31-7.24 (m, 3 H, Ph), 4.04 (q, 2 H, 3J = 7.1 Hz, -CH₂-), 2.10 (s, 3 H, -CH₃), 1.96 (s, 3 H, -CH₃), 1.27 (t, 3 H, 3J = 7.1 Hz, -CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 284 [M^+ +1] (4), 283 [M^+] (48), 240 (28), 184 (100), 101 (31), 77 (18).

HRMS (EI): ber. für C₁₆H₁₇N₃O₂: 283.1320 gef.: 283.1341 Abw.: 2.1 mmu

2. Fraktion: (R_f = 0.54)

17.0 mg (24 %) 2-(4'-Pheny-1,2,3-triazin-5'-yl)-4-hydroxy-pent-3-en-2-on (**56f**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3056, 2971, 1602, 1517, 1413, 755, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} = 16.89 (br. s, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar), 8.89 (s, 1 H, 6'-H), 7.79-7.76 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.54-7.51 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 1.81 (s, 6 H, 2x -CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃): δ_{C} = 190.76 (q, C=O), 158.26 (q, C-4'), 152.79 (C-6'), 134.13 (q, Ph), 131.30, 129.27, 129.22 (Ph), 125.12 (C-5'), 107.40 (C-3), 24.16 (-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 256 [M^+ +1] (1), 255 [M^+] (2), 228 (4), 200 (18), 185 (27), 157 (11), 139 (3), 124 (5), 109 (8), 77 (7), 55 (16), 43 (100).

HRMS (EI): ber. für C₁₄H₁₃N₃O₂: 255.1008 gef.: 255.1029 Abw.: 2.1 mmu

56f liegt ausschließlich in der Enolform vor.

7.8.4 Darstellung von 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-pentan-2,4-dion (**150d**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-pentan-2,4-dion (**134d**, 37 mg, 0.16 mmol) in abs. Dioxan (3 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 73 mg, 0.32 mmol) oxidiert. Die Reaktionmischung verfärbt sich intensiv gelb und wird nach 16 h aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.61$)

11.0 mg (33 %) 3-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-pentan-2,4-dion (**150d**) als intensiv gelbes Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 2978, 1745, 1721, 1578 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.29$ (s, 1H, 6-H), 3.92 (q, 2H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.27, 2.23, 1.85 (3s, 9H, 1-CH₃, 5-CH₃, 4'-CH₃), 1.24 (t, 3H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, -CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 222 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 221 [M^+] (27), 220 [$\text{M}^+ - 1$] (100), 178 (27), 122 (17), 43 (37).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$: 221.1164 gef.: 221.1201 Abw.: 3.7 mmu

7.8.5 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yliden)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**150e**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134e**, 90 mg, 0.29 mmol) in abs. Dioxan (6 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 132 mg, 0.58 mmol) oxidiert. Die Reaktionsmischung verfärbt sich grünlich und wird nach 20 h aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$)

43.0 mg (48 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yliden)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134e**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 3012, 2984, 2941, 1738, 1560, 1348, 775, 701 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.33$ (s, 1 H, 6'-H), 7.43-7.35 (m, 2 H, Ph), 7.32-7.24 (m, 3 H, Ph), 4.26 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -OCH₂-) 3.95 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.10 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.86 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃), 1.24 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 314 [$\text{M}^+ + 1$] (2), 313 [M^+] (27), 222 (14), 184 (100), 156 (20), 101 (45), 77 (37).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$: 313.1426 gef.: 313.1432 Abw.: 0.6 mmu

7.8.6 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yliden)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**150f**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134f**, 91 mg, 0.36 mmol) in abs. Dioxan (8 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 163 mg, 0.72 mmol) oxidiert. Die Reaktionsmischung verfärbt sich schwarz-grünlich und wird nach 14 h aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$)

29.0 mg (32 %) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yliden)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**150f**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 2993, 2931, 1735, 1567, 1298, 1030 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.02$ (s, 1 H, 6'-H), 4.34 (q, 2 H, $-\text{OCH}_2-$), 3.58 (q, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.15 (s, 3 H, 4- CH_3), 2.02, (s, 3 H, 4'- CH_3), 1.43-1.36 (überlagertes t, 6 H, $-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 252 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 251 [M^+] (18), 178 (10), 122 (100), 94 (11).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$: 251.1270 gef.: 251.1258 Abw.: - 1.2 mmu

7.8.7 Versuch der Oxidation von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134g**) mit DDQ (**136**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134g**, 70 mg, 0.24 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 109 mg, 0.48 mmol) oxidiert. Die Lösung verfärbt sich dunkelgrün und es ist dünnschichtchromatographisch die Bildung eines komplexen Prouktgemischs erkennbar. Aus diesem konnte nach Aufarbeitung das gewünschte Produkt **150g** nicht isoliert werden.

7.8.8 Versuch der Oxidation von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134h**) mit DDQ (**136**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-cyclohexan-1,3-dion (**134h**, 26 mg, 0.11 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 50 mg, 0.22 mmol) oxidiert. Die Lösung verfärbt sich dunkelgrün und es ist dünnschichtchromatographisch die Bildung eines komplexen Produktgemischs erkennbar. Aus diesem konnte nach Aufarbeitung das gewünschte Produkt **150h** nicht isoliert werden.

7.8.9 Versuch der Oxidation von 2-Ethyl-4-phenyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134i**) mit DDQ (**136**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-Ethyl-4-phenyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134i**, 67 mg, 0.26 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 117 mg, 0.52 mmol) oxidiert. Die Lösung verfärbt sich sofort schwarz und es ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Dünnschichtchromatographisch wird ein komplexes Produktgemisch beobachtet, aus dem nach Aufarbeitung das gewünschte Produkt **150i** nicht isoliert werden konnte.

7.8.10 Versuch der Oxidation von 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134j**) mit DDQ (**136**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-Ethyl-4-methyl-5-(1'-nitroethyl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**134j**, 26 mg, 0.13 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 60 mg, 0.26 mmol) oxidiert. Die Lösung verfärbt sich sofort schwarz und es ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Dünnschichtchromatographisch wird ein komplexes Produktgemisch beobachtet, aus dem nach Aufarbeitung das gewünschte Produkt **150j** nicht isoliert werden konnte.

7.8.11 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'H-1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(1'-methyl-1*H*-benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**150k**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(1'-methyl-1*H*-benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**134k**, 85 mg, 0.24 mmol) in Dioxan (6 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 109 mg, 0.48 mmol) oxidiert. Die Reaktionsmischung wird nach 6 h aufgearbeitet und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.83$)

73.0 mg (86 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'H-1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(1'-methyl-1*H*-benzimidazol-2'-yl)-acetonitril (**150k**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 143°C.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3049, 3002, 2973, 2247, 1488, 1438, 746, 696 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.28$ (s, 1 H, 6'-H), 7.78-7.72 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.67-7.64 (m, 1 H, 7'-H Imid), 7.58-7.32 (m, 6 H, *meta*, *para*-Ph-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H Imid), 4.26 (q, 2 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₂-), 3.85 (s, 3 H, N-CH₃), 1.31 (t, 3 H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 355 [$\text{M}^+ + 1$] (19), 354 [M^+] (100), 339 (38), 328 (21), 309 (10), 184 (71), 103 (45), 77 (28), 51 (9).

HRMS (EI): ber. für C₂₁H₁₈N₆: 354.1593 gef.: 354.1575 Abw.: - 1.8 mmu

7.8.12 Darstellung von 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'H-1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(benz-thiazol-2'-yl)-acetonitril (**150m**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-2-(benzthiazol-2'-yl)-acetonitril (**134m**, 78 mg, 0.22 mmol) in Dioxan (5 mL) gelöst und mit DDQ (**136**, 99 mg, 0.44 mmol) oxidiert. Die Reaktionsmischung wird nach 6 h aufgearbeitet und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.80$)

63.0 mg (81 %) 2-(2'-Ethyl-4'-phenyl-2'H-1,2,3-triazin-5'-yliden)-2-(benz-thiazol-2'-yl)-acetonitril (**150m**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 128°C.

IR-Spektrum (KBr): 3054, 2982, 2251, 1441, 1352, 1278, 798, 767, 735, 699 cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ_{H} = 8.41 (s, 1 H, 6'-H), 8.03 (m_c, 1 H, 4'-H od. 7'-H Imid), 7.91 (m_c, 1 H, 4'-H od. 7'-H Imid), 7.72-7.67 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.56-7.34 (m, 5 H, *meta,para*-Ph-H, 5'-H, 6'-H Imid), 4.31 (q, 2 H, 3J = 7.1 Hz, $-\text{CH}_2-$), 1.18 (t, 3 H, 3J = 7.1 Hz, $-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 358 [$\text{M}^+ + 1$] (11), 357 [M^+] (72), 331 (11), 280 (17), 184 (23), 103 (100), 77 (23), 51 (5).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}$: 357.1048 gef.: 357.1063 Abw.: 1.5 mmu

7.9 Allgemeine Vorschrift für die Versuche zur Oxidation mit DDQ (**136**) in wässrigem Tetrahydrofuran

Das 2,5-Dihydro-1,2,3-triazin **125a,b** bzw. **134a,b** (0.50 mmol) wird in wässrigem Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit DDQ (**136**, 1.00 mmol) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet. Nach wenigen Stunden ist bereits ein komplexes Produktgemisch in Lösung zu beobachten, so daß auf eine Aufarbeitung verzichtet wird.

7.10 Allgemeine Vorschrift für die Versuche der Protonierung an 1,2,3-Triazin-5-ylidenen **150** durch Tetrafluorborwasserstoffsäure

In einem ausgeheizten und mit Argon gespültem Kolben, wird das 1,2,3-Triazin-5-yliden **150a-c** (0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst, auf -20°C gekühlt und mit einer vorgekühlten Lösung aus Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (0.1 mL) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei -20°C aufbewahrt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2 d ist die Bildung von zahlreichen Produkten zu beobachten. Aus diesem Grund wird auf eine Aufarbeitung verzichtet.

7.11 Cyclisierungsversuche an den 1,2,3-Triazinen 134 und 150

7.11.1 Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (134f) mit DBU (156)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird der Buttersäure-ethylester **134f** (25 mg, 0.10 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus DBU (**156**, 14 mg, 0.10 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (1 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 16 h auf Siedetemperatur erhitzt. Da nach 6 h bei Siedetemperatur keine Umsetzung zu beobachten ist, wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.66$)

20.0 mg (80 %) nicht umgesetztes 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-3-oxo-buttersäure-ethylester (**134f**) als gelbliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

7.11.2 Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (134b) mit DBU (156)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespültem Kolben, wird der Malonsäure-dimethylester **134b** (48 mg, 0.19 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus DBU (**156**, 35 mg, 0.23 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (2 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet. Da nach 3 h noch keine Umsetzung festzustellen ist, wird auf Siedetemperatur erhitzt. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich von leicht gelblich nach braun und es wird nach 8 h abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

3.00 mg (6 %) 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**) als intensiv gelbes Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.70$)

14.0 mg (29 %) nicht umgesetzter 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2',5'-dihydro-1,2,3-triazin-5'-yl)-malonsäure-dimethylester (**134b**) als gelbliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.62$)

23.0 mg (61 %) (2'-Ethyl-4'-methyl-1,2,3-triazin-5'-yl)-essigsäure-methylester (**134o**) als leicht rötliches Öl.

IR-Spektrum (Film): $\nu = 2921, 2855, 1730, 1637, 1099, 771 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 6.64$ (d, 1 H, $^3J_{5',6'} = 3.1 \text{ Hz}$, 6'-H), 3.65 (s, 3 H, OCH_3), 3.58 (q, 2 H, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, N- CH_2 -), 2.84 (m, 1 H, 5'-H), 2.45 (m, 2 H, - CH_2 -), 1.97 (s, 3 H, 4'- CH_3), 1.23 (t, 3 H, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, - CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 205.87$ (q, C=O), 172.76 (q, C-4'), 134.35 (C-6'), 54.54 (N- CH_2 -), 52.47 (O- CH_3), 33.39 (C-5'), 31.12 (- CH_2 -), 19.80 (4'- CH_3), 13.18 (- CH_2 - CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 198 [$\text{M}^+ + 1$] (3), 197 [M^+] (29), 182 (55), 150 (4), 118 (100), 51 (62), 38 (53).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$: 197.1164 gef.: 197.1182 Abw.: 1.8 mmu

7.11.3 Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**) mit Natriumhydrid

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespültem Kolben, wird der Malonsäure-dimethylester **150b** (22 mg, 0.09 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird langsam in abs. Tetrahydrofuran (2 mL) suspendiertes Natriumhydrid (2.0 mg, 0.08 mmol) getropft. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und, da keine Veränderung beobachtet wird,

nach 3 h bei 0°C auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h bei Raumtemperatur ist die Bildung eines komplexen Produktgemischs zu beobachten, so daß auf eine Aufarbeitung verzichtet wird.

7.11.4 Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**) mit Natriummethanolat

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird der Malonsäure-dimethylester **150b** (50 mg, 0.20 mmol) in abs. Methanol (2 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Natriummethanolat (27 mg, 0.50 mmol) in Methanol (1 mL) versetzt. Nach 16 h bei Raumtemperatur ist dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung zu beobachten, so daß auf Siedetemperatur erhitzt wird. Dünnschichtchromatographisch läßt sich die Bildung von neuen Produktflecken beobachten und nach 16 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Aus dem komplexen Produktgemisch lassen sich keine definierten Substanzen isolieren.

7.11.5 Umsetzung von 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**) mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (**157**)

a) Darstellung von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird abs. Tetrahydrofuran (10 mL) auf - 50°C gekühlt, mit einer Butyllithium/n-Hexan Mischung (0.9 mL, 0.46 mmol) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (**222**, 82 mg, 0.58 mmol) versetzt und bis auf 0°C aufgetaut.

b) Umsetzung mit 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'*H*-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**)

Die oben angesetzte Mischung wird noch 30 Min. bei 0°C gerührt und anschließend auf - 100°C gekühlt. Zu dieser Mischung wird langsam eine vorgekühlte Lösung aus dem Malonsäure-dimethylester **150b** (70 mg, 0.27 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (5 mL)

langsam getropft und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Da bei - 100°C keine Umsetzung festzustellen ist, wird die Reaktionsmischung langsam auf - 60°C, - 30°C, 0°C und schließlich auf Raumtemperatur aufgetaut. Auch bei Raumtemperatur ist keine Umsetzung zu beobachten, so daß die Reaktionsmischung mit wässriger Ammoniumcarbonatlösung (3 x 5 mL) hydrolisiert wird. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.64$)

62.0 mg (89 %) nicht umgesetzter 2-(2'-Ethyl-4'-methyl-2'-H-1,2,3-triazin-5'-yliden)-malonsäure-dimethylester (**150b**) als intensiv gelbliches Öl. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

8 Darstellung und Reaktionen von 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden 158

8.1 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylide 158

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben, wird das 1,2,3-Triazin **56** (1.50 – 2.50 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Tetracyanoethylenoxid (**162**, 3.00 – 5.00 mmol) wird in abs. Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und tropfenweise zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und das Lösungsmittel nach Beendigung der Reaktion i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Silicagel gereinigt.

8.1.1 Darstellung von 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158a)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 235 mg, 1.50 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Tetracyanoethylenoxid (**162**, 432 mg, 3.00 mmol) in abs. THF (5 mL) tropfenweise versetzt. Es wird 3 d bei max. 5°C gerührt und anschließend mit Lfm. 5 aufgearbeitet.

1. Fraktion: ($R_f = 0.83$)

145 mg (69 %) 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158a**) als gelbe Kristalle mit Schmelzpunkt 196°C (THF).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3118, 3048, 2967, 2209, 1533, 1436, 1328, 949, 771, 690 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{H}} = 8.88$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.2 \text{ Hz}$, 6-H), 8.18-8.15 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.75-7.68 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 7.55 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 6.2 \text{ Hz}$, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{C}} = 163.24$ (q, C-4), 156.55 (C-6), 134.24, 130.33, 128.27 (Ph), 132.13 (q, Ph), 113.63, 113.53 (q, CN), 105.75 (C-5).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 [$\text{M}^+ + 1$] (13), 221 [M^+] (100), 195 (7), 167 (9), 142 (11), 129 (21), 116 (6), 103 (52), 89 (11), 77 (68), 63 (16), 51 (27), 39 (15).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5$: 221.0702 gef.: 221.0704 Abw.: 0.2 mmu

8.1.2 Darstellung von 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158b)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 150 mg, 1.58 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Tetracyanoethylenoxid (**162**, 455 mg, 3.15 mmol) in abs. THF (5 ml) tropfenweise versetzt. Es wird noch 16 h bei max. 5°C gerührt und anschließend mit Lfm. 5 aufgearbeitet.

1. Fraktion: ($R_f = 0.75$)

104 mg (42 %) 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158b**) als gelbe Kristalle mit Schmelzpunkt 183°C (THF).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3118, 3056, 2967, 2213, 1560, 1540, 1424, 1324, 941 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{H}} = 8.69$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 2.0 \text{ Hz}$, 6-H), 6.94 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 2.0 \text{ Hz}$, 5-H), 2.52 (s, 3 H, 4-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, Aceton-d_6): $\delta_{\text{C}} = 167.83$ (q, C-4), 155.40 (C-6), 113.59 (q, CN), 109.95 (C-5), 21.56 (4-CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 160 [$M^+ + 1$] (11), 159 [M^+] (100), 120 (9), 105 (33), 91 (23), 80 (8), 66 (24), 53 (22), 40 (29).

HRMS (EI): ber. für $C_7H_5N_5$: 159.0545 gef.: 159.0528 Abw.: - 1.7 mmu

8.1.3 Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 315 mg, 2.00 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Tetracyanoethylenoxid (**162**, 576 mg, 4.00 mmol) in abs. THF (5 mL) tropfenweise versetzt. Anschließend wird noch 3 d bei max. 5°C gerührt. Während der Reaktion fällt ein braunroter Feststoff aus, welcher vor der Aufarbeitung abfiltriert wird. Der Rückstand wird mit Lfm. 5 gereinigt.

Ausbeute:

300 mg (68 %) 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**) als leicht bräunliche Kristalle. Ab 280°C (THF) tritt Zersetzung ein.

1. Fraktion: ($R_f = 0.78$)

22.0 mg (5 %) 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**) als leicht bräunliche Kristalle. Ab 280°C (THF) tritt Zersetzung ein.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3110, 3086, 2928, 2201, 1598, 1424, 972, 775, 686 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta_H = 9.53$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 7.95 (m_c, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.57 (m_c, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, DMSO- d_6): $\delta_C = 152.52$ (C-4, C-6), 130.54, 129.51, 126.23 (Ph), 129.87 (q, Ph), 120.79 (C-5), 113.75 (q, CN).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 [$M^+ + 1$] (12), 221 [M^+] (100), 195 (2), 167 (4), 142 (26), 129 (7), 115 (24), 102 (65), 89 (9), 76 (20), 63 (17), 51 (15), 39 (11).

HRMS (EI): ber. für $C_{12}H_7N_5$: 221.0702 gef.: 221.0715 Abw.: 1.3 mmu

8.1.4 Darstellung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**)

Wie in der allg. Vorschrift beschrieben, wird 5-Methyl-1,2,3-triazin (**56d**, 206 mg, 2.16 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Tetracyanoethylenoxid (**162**, 622 mg, 4.32 mmol) in abs. THF (5 mL) tropfenweise versetzt. Es wird noch 48 h bei max. 5°C und anschließend mit Lfm. 7 aufgearbeitet.

1. Fraktion: ($R_f = 0.60$)

251 mg (73%) 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als gelbe Kristalle. Die Substanz zersetzt sich bei 206°C.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3099, 3056, 2979, 2209, 2194, 1598, 1440, 1007, 774 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{H}} = 8.69$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 2.22 (s, 3 H, 5-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): $\delta_{\text{C}} = 156.91$ (C-4, C-6), 130.66 (q, C-5), 118.91, 114.01 (q, CN), 74.82 (q, C-1), 15.30 (5-CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 159 [M^+] (100), 106 (4), 91 (20), 78 (13), 64 (37), 52 (33), 39 (61).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5$: 159.0545 gef.: 159.0570 Abw.: 2.5 mmu

Das Ylid-C-Atom C-1 wurde im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum durch Variation der *delay time* (*dl*) von 0.5 auf 3 Sekunden sichtbar. In den anderen $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren ist dieses C-Atom nicht zu sehen.

8.1.5 Umsetzung von 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**) mit Tetracyanoethylenoxid (**162**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird der 1,2,3-Triazin-4-carbonsäure-ethylester (**56e**, 103 mg, 0.67 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Tetracyanoethylenoxid (**162**, 193 mg, 1.34 mmol) in abs. THF (3 mL) versetzt. Die Reaktion wird noch 3 d bei max. 5°C gerührt und aufgearbeitet.

Es wird ein komplexes Produktgemisch erhalten, welches nicht weiter aufgetrennt werden kann.

8.2 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 2-Dicyanomethylylide **158a,b** mit Indol (**46**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 2-Dicyanomethylylid **158a,b** (0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Indol (**46**, 59 mg, 0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet und nach 2 d bei Raumtemperatur auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 3 d wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.91$)

57.0 mg (97 %) nicht umgesetztes Indol (**46**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.64$)

0.50 mmol (100 %) nicht umgesetztes 4-substituiertes 2-Dicyanomethylylid **158a,b**. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

8.3 Umsetzungen der Dicyanomethylylide **158** mit Nukleophilen unter Säurekatalyse

8.3.1 Umsetzung mit *para*-Toluolsulfonsäure (**164**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158a**, 68 mg, 0.31 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre mit einer Lösung aus Indol (**46**, 73 mg, 0.62 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Anschließend wird frisch umkristallisierte *para*-Toluolsulfonsäure (**164**, 30 mg, 0.17 mmol) zugegeben und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abflitriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

Ausbeute:

35.0 mg (71 %) Toluol-4-sulfonsäure-(2,3-dihydroindol-2-yl)-ester (**165**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 141°C (CH₂Cl₂).

IR-Spektrum (KBr): ν = 3443, 2923, 2645, 1455, 1196, 1010, 748, 739, 684 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, d₆-Aceton): δ_{H} = 10.18 (br. s, 1 H, N-H, mit D₂O austauschbar), 7.75-7.72 (m, 1 H, Het-H), 7.53-7.48 (m, 1 H, Het-H), 7.33-7.31 (m, 2 H, Ph), 7.25-7.23 (m, 1 H, Het-H), 7.12-7.10 (m, 2 H, Ph-H), 7.07-7.04 (m, 1 H, Het-H), 4.74 (t, 1 H, ³J_{2,3} = 7.7 Hz, 3-H), 3.76 (d, 2 H, ³J_{2,3} = 7.7 Hz, 2-H), 2.26 (s, 3 H, -CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 289 [M⁺] (1), 172 (3), 117 (100), 90 (28), 77 (5), 63 (18), 51 (6).

C₁₅H₁₅NO₃S (289.36): ber. [%] C 62.26, H 5.23, N 4.84; gef. C 62.41, H 5.37, N 4.92.

1. Fraktion: (R_f = 0.89)

47.0 mg (65 %) nicht umgesetztes Indol (**46**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: (R_f = 0.63)

68.0 mg (100 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

8.3.2 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen mit Tetrafluorborwasserstoffsäure

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 2-Dicyanomethylylid **158a,b** (0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre mit Tetrafluorborwasserstoffsäure-Etherat (0.1 mL) und einer Lösung aus Indol (**46**, 59 mg, 0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, nach 16 h auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 3 d wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Lfm. 1 gereinigt.

Gefunden wird lediglich das unveränderte Dicyanomethylylid **158a,b** in quantitativer Ausbeute.

9 Darstellung und Reaktionen von *N*-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen 166

9.1 Allgemeine Vorschrift für die nicht katalysierte Umsetzung der 1,2,3-Triazine 56 mit Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (171d)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das phenylsubstituierte 1,2,3-Triazin **56a,c** (150 mg, 0.95 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Chloroform (4 mL) gelöst und mit einer Suspension aus Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**, 406 mg, 0.95 mmol) in abs. Chloroform (3 mL) bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 10 h auf Siedetemperatur erhitzt. Dabei löst sich das eingesetzte Iodoniumsalz **171d**. Da nach 4 d bei Siedetemperatur dünnschichtchromatographisch keine Umsetzung festzustellen ist, wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das eingesetzte 1,2,3-Triazin **56a,c** durch säulenchromatographische Aufarbeitung mit Lfm. 1 quantitativ zurückgewonnen.

9.2 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate 166

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triazin **56** (0.50 - 1.50 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**, 0.50 - 1.50 mmol) versetzt. Zu der Lösung wird eine Suspension aus Kupfer(I)iodid (10mol% bez. auf eingesetztes 1,2,3-Triazin **56**) in abs. Dichlormethan (2 mL) vorsichtig zugegeben. Nach wenigen Minuten beginnt sich ein Feststoff abzuscheiden, der nach 3 d unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert, mit abs. Dichlormethan (3 x 2 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

9.2.1 Darstellung von 2,4-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (166a)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**, 200 mg, 1.27 mmol) und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**, 541 mg, 1.27 mmol) in abs. Dichlormethan (8 mL) gelöst und mit Kupfer(I)iodid (24 mg, 0.13 mmol) versetzt. Es ist ein Farbumschlag von hellgelb über orange nach dunkelrot zu beobachten. Nach 3 d wird die Reaktion aufgearbeitet.

Ausbeute:

329 mg (68 %) 2,4-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166a**) als grünlich-beige Kristalle mit Schmelzpunkt 206-207°C (CH₂Cl₂).

IR-Spektrum (KBr): ν = 3134, 3098, 1561, 1403, 1342, 843, 751, 557 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ_{H} = 9.79 (d, 1 H, ³J_{5,6} = 6.1 Hz, 6-H), 8.80 (d, 1 H, ³J_{5,6} = 6.1 Hz, 5-H), 8.57-8.55 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 8.43-8.40 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.93-7.63 (m, 6 H, *meta*, *para*-Ph-H).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₃CN): δ_{C} = 166.95 (q, C-4), 158.96 (C-6), 136.59, 131.84, 131.32, 130.03, 124.89, 123.90 (Ph), 148.50, 130.62 (q, Ph).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 234 [K⁺] (42), 207 (4), 180 (8), 107 (50), 77 (100), 51 (22).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 613 [M⁺ + K⁺] (4), 253 (4), 234 [K⁺] (100), 78 (2).

HRMS (EI): ber. für C₁₅H₁₂N₃⁺: 234.1031 gef.: 234.1016 Abw.: - 1.5 mmu

C₁₅H₁₂N₃⁺ PF₆⁻ (379.23):	[%]	C	H	N
	Ber.	47.38	3.45	11.05
	Gef.	47.46	3.49	11.14

9.2.2 Darstellung von 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166b**)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Methyl-1,2,3-triazin (**56b**, 100 mg, 1.05 mmol) und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**, 448 mg, 1.05 mmol) in abs. Dichlormethan (8 mL) gelöst und mit Kupfer(I)iodid (20 mg, 0.11 mmol) versetzt. Es ist ein Farbumschlag von hellgelb nach orange zu beobachten. Nach 3 d wird die Reaktion aufgearbeitet.

Ausbeute:

143 mg (43 %) 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166b**) als leicht grünliche Kristalle mit Schmelzpunkt 167°C (CH₂Cl₂).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3108, 3073, 1576, 1342, 1311, 837, 751, 680, 557 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{H}} = 9.67$ (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.8 \text{ Hz}$, 6-H), 8.44-8.42 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 8.34 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 5.8 \text{ Hz}$, 5-H), 7.88-7.87 (m, 1 H, *para*-Ph-H), 7.80-7.76 (m, 2 H, *meta*-Ph-H), 3.00 (s, 3 H, 4-CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{C}} = 172.59$ (q, Ph), 157.93 (C-6), 143.40 (q, C-4), 136.33, 131.80, 128.77, 124.72 (Ph, C-5), 22.55 (4-CH₃).

MS (FD, 18 mA): m/z (%) = 489 [$\text{M}^+ + \text{K}^+$] (22), 341 (7), 172 [K^+] (100), 78 (3).

HRMS (EI): ber. für C₁₀H₁₀N₃⁺: 172.0875 gef.: 172.0864 Abw.: - 1.1 mmu

C₁₀H₁₀N₃⁺ PF₆⁻ (317.17):	[%]	C	H	N
	Ber.	37.87	3.18	13.25
	Gef.	37.98	3.28	13.26

9.2.3 Darstellung von 2,5-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166c**)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**, 100 mg, 0.64 mmol) und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**, 280 mg, 0.65 mmol) in abs. Dichlormethan (6 mL) gelöst und mit Kupfer(I)iodid (12 mg, 0.06 mmol) versetzt. Es ist ein Farbumschlag von hellgelb nach orange zu beobachten. Nach 2 d wird die Reaktion aufgearbeitet.

Ausbeute:

50.0 mg (21 %) 2,5-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166c**) als farblose Kristalle mit Schmelzpunkt > 330°C (CH₂Cl₂).

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3068, 2930, 1576, 1382, 837, 766, 680, 562 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_{\text{H}} = 10.13$ (s, 2 H, 4-H, 6-H), 8.43 (m_c, 2 H, *ortho*-Ph-H), 8.25 (m_c, 2 H, *ortho*-Ph-H), 8.08 (m_c, 4 H, Ph-H), 7.87 (m_c, 2 H, Ph-H).

^{13}C -NMR (75.7 MHz, CD_3CN): δ_{C} = 155.06 (C-4, C-6), 136.83 (q, C-5), 135.88, 133.61, 132.20, 131.88, 130.44, 124.09 (Ph), 134.20, 128.56 (q, Ph).

MS (FD, 15 mA): m/z (%) = 613 [$\text{M}^+ + \text{K}^+$] (1), 457 (2), 375 (2), 234 [K^+] (100), 78 (100).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3^+$: 234.1031 gef.: 234.1019 Abw.: - 1.2 mmu

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3^+ \text{PF}_6^-$ (379.23):	[%]	C	H	N
	Ber.	47.38	3.45	11.05
	Gef.	47.39	3.50	11.18

9.2.4 Darstellung von 5-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (166d)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 5-Methyl-1,2,3-triazin (**56d**, 50 mg, 0.52 mmol) und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (**171d**, 224 mg, 0.52 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit Kupfer(I)iodid (10 mg, 0.05 mmol) versetzt. Es ist ein Farbumschlag von beige nach rot zu beobachten. Nach 3 d wird die Reaktion aufgearbeitet.

Ausbeute:

43.0 mg (26 %) 5-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166d**) als violette Kristalle mit Schmelzpunkt 159°C.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3078, 1545, 1245, 837, 756, 685, 562 cm^{-1} .

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ_{H} = 9.72 (s, 2 H, 4-H, 6-H), 8.41-8.38 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.90-7.80 (m, 3 H, *meta*, *para*-Ph-H), 2.80 (s, 3 H, 5- CH_3).

^{13}C -NMR (75.7 MHz, CD_3CN): δ_{C} = 171.30 (q, Ph), 159.58 (C-4, C-6), 151.25 (q, C-5), 135.86, 131.78, 124.19 (Ph), 17.97 (5- CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 173 [$\text{K}^+ + 1$] (11), 172 [K^+] (12), 171 [$\text{K}^+ - 1$] (23), 144(4), 107 (19), 91 (12), 85 (20), 77 (100), 63 (23), 51 (36), 39 (43).

MS (FD, 18 mA): m/z (%) = 489 [$\text{M}^+ + \text{K}^+$] (3), 417 (2), 354 (11), 239 (100), 172 [K^+] (65), 124 (6), 95 (14).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3^+$: 172.0875 gef.: 172.0844 Abw.: - 3.1 mmu

C₁₀H₁₀N₃⁺ PF₆⁻ (317.17):	[%]	C	H	N
	Ber.	37.87	3.18	13.25
	Gef.	38.02	3.29	13.32

9.3 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 4,5-disubstituierten 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazine 174

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat **166** (0.20 - 0.50 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem entspr. Nukleophil (0.20 - 0.50 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und abgebrochen, wenn keine Änderung mehr feststellbar ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

9.3.1 Darstellung von 2,4-Diphenyl-5-(*N*-methylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**166a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2,4-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166a**, 91 mg, 0.24 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus *N*-Methylpyrrol (**80b**, 20 mg, 0.24 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) versetzt. Ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von grau über violett nach rot ist zu beobachten und die Reaktion wird nach 16h aufgearbeitet.

1. Fraktion: (*R_f* = 0.82)

17.0 mg (23 %) 2,4-Diphenyl-5-(*N*-methylpyrrol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**174a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3052, 2971, 1591, 1494, 751, 695, 608 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} = 7.87-7.84 (m, 2 H, *ortho*-2-Ph-H), 7.74-7.71 (m, 2 H, *ortho*-4-Ph-H), 7.33-7.28 (m, 5 H, Ph-H), 7.10 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 4.4 Hz, 6-H), 6.40-6.38 (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), 6.32-6.31 (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), 5.96-5.94 (m, 1 H, 4'-H), 4.55 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 4.4 Hz, 5-H), 3.43 (s, 3 H, N-CH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃): δ_{C} = 146.51 (q, C-4), 139.01, 135.48 (q, Ph), 135.19 (C-6), 129.31, 128.89, 128.54, 126.58, 122.73, 122.41 (Ph), 119.93, 115.74 (C-2', C-5'), 120.62 (q, C-3'), 107.44 (C-4'), 36.32 (N-CH₃), 29.81 (C-5).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 315 [$\text{M}^+ + 1$] (29), 314 [M^+] (100), 313 [$\text{M}^+ - 1$] (43), 300 (9), 237 (12), 210 (14), 184 (29), 167 (13), 157 (8), 139 (5), 106 (20), 94 (32), 77 (61), 65 (7), 42 (11).

HRMS (EI): ber. für C₂₀H₁₈N₄: 314.1531 gef.: 314.1517 Abw.: - 1.4 mmu

9.3.2 Darstellung von 4-Methyl-5-(*N*-Methylpyrrol-3'-yl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (174b)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (**166b**, 60 mg, 0.19 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus *N*-Methylpyrrol (**80b**, 15 mg, 0.19 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) versetzt. Unmittelbar nach der Zugabe des Nukleophils ist bereits kaum noch Edukt im Dünnschichtchromatogramm nachweisbar, so daß die Reaktion nach 2 h aufgearbeitet wird.

1. Fraktion: (R_f = 0.84)

10.0 mg (21%) 4-Methyl-5-(*N*-Methylpyrrol-3'-yl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**174b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 2966, 1545, 1418, 797, 705 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} = 7.60-7.57 (m, 2 H, *ortho*-Ph-H), 7.28-7.24 (m, 2 H, *meta*-Ph-H), 6.98-6.93 (m, 1 H, *para*-Ph-H), 6.81 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 2.9 Hz, 6-H), 6.49-6.47 (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), 6.38-6.37 (m, 1 H, 2'-H od. 5'-H), 5.93-5.92 (m, 1 H, 4'-H), 3.58 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 2.9 Hz, 5-H), 3.54 (s, 3 H, N-CH₃), 1.51 (s, 3 H, 4-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 253 [$M^+ + 1$] (1), 252 [M^+] (10), 237 (4), 221 (7), 191 (5), 167 (24), 149 (42), 125 (15), 111 (43), 97 (60), 83 (72), 57 (100), 43 (87).

HRMS (EI): ber. für $C_{15}H_{16}N_4$: 252.1375 gef.: 252.1402 Abw.: 2.7 mmu

9.3.3 Darstellung von 2,4-Diphenyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (174c)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 2,4-Diphenyl-1,2,3-triazinium-hexafluorophosphat (**166a**, 150 mg, 0.40 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus 2-Methylindol (**46b**, 53.0 mg, 0.40 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich sofort nach der Zugabe von farblos nach dunkelviolett braun und die Reaktion wird nach 3 d aufgearbeitet.

1. Fraktion: (R_f = 0.84)

10.0 mg eines bisher noch nicht identifizierten rötlichen Öls.

2. Fraktion: (R_f = 0.69)

22.0 mg (15 %) 2,4-Diphenyl-5-(2'-methylindol-3'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**174c**) als violetteres Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3404, 3058, 2966, 1606, 1489, 756, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} = 7.81 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.75-7.71 (m, 4 H, Ph-H), 7.51-7.48 (m, 1 H, Het-H), 7.35-7.30 (m, 3 H, Het-H), 7.19-7.15 (m, 3 H, Ph-H), 7.05-7.01 (m, 3 H, Ph-H), 6.89 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 3.6 Hz, 6-H), 4.82 (d, 1 H, $^3J_{5,6}$ = 3.6 Hz, 5-H), 2.21 (s, 3 H, 2'- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} = 146.09 (q, C-4), 137.60, 136.07, 133.43, 127.54, 125.22, 115.40, (q, Ph), 134.91 (C-6), 129.02, 128.38, 126.13, 122.63, 121.72, 120.28, 117.66, 110.61 (Ph), 27.19 (C-5), 12.19 (2'- CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 365 [$M^+ + 1$] (32), 364 [M^+] (100), 349 (35), 336 (18), 322 (6), 287 (15), 272 (33), 260 (34), 246 (14), 234 (24), 217 (13), 182 (10), 169 (17), 143 (79), 130 (77), 115 (12), 91 (12), 77 (50), 51 (9).

HRMS (EI): ber. für $C_{24}H_{20}N_4$: 364.1688 gef.: 364.1672 Abw.: - 1.6 mmu

3.Fraktion: ($R_f = 0.56$)

19.0 mg eines bisher noch nicht identifizierten braunen Öls.

9.3.4 Umsetzung von 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (166b) mit Indol (46a)

Entsprechend der allg. Vorschrift wird 4-Methyl-2-phenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**166b**, 85 mg, 0.27 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Indol (**46a**, 31 mg, 0.27 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) versetzt. Die Reaktion wird nach 5 d aufgearbeitet.

1. Fraktion: ($R_f = 0.88$)

15.0 mg (48 %) nicht umgesetztes Indol (**46a**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.75$)

13.0 mg (13 %) 3,4-Bis(indol-3'-yl)-5-methyl-1-phenyl-pyrazol (**175a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3420, 3207, 3188, 2963, 2932, 1602, 1509, 1393, 925, 771, 724, 709 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta_{\text{H}} = 11.36$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 10.95 (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.94 (m, 1 H, Ar-H), 7.73-7.47 (m, 8 H, Ar-H), 7.23-7.09 (m, 7 H, Ar-H), 2.45 (s, 3 H, 5- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, DMSO- d_6): $\delta_{\text{C}} = 139.74$ (q, C-3), 139.05 (q, C-5), 136.10, 134.62, 126.17, 124.41, 119.05, 118.89, 115.15, 106.86 (q, Ph, C-4), 129.12, 127.31, 124.29, 123.72, 122.85, 121.45, 121.24, 119.00, 111.78, 111.27 (Ph), 11.78 (5- CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 389 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 388 [M^+] (14), 329 (1), 245 (18), 231 (4), 204 (8), 128 (8), 77 (21), 40 (33), 28 (100).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4$: 388.1537 gef.: 388.1562 Abw.: 2.5 mmu

3. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

22.0 mg (16 %) (5-Indol-3'-yl)-4-methyl-2-phenyl 2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**174d**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3434, 3068, 2971, 2915, 1601, 1510, 1469, 766, 741, 700 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta_{\text{H}} = 11.23$ (br. s, 1 H, N-H, mit D_2O austauschbar), 7.75-7.72 (m, 2 H, Ar-H), 7.56-7.50 (m, 4 H, Ar-H), 7.37-7.32 (m., 3 H, Ar-H), 7.20-7.04 (m, 2 H, 6-H, Ar-H), 4.79 (m, 1 H, 5-H), 2.14 (s, 3 H, 4- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, DMSO- d_6): $\delta_{\text{C}} = 147.10, 143.69, 139.52, 136.19, 127.20$ (q, Ar, C-4), 128.98, 125.62, 123.98, 122.34, 120.97, 119.23, 118.61, 111.58 (Ar, C-6), 38.59 (C-5), 12.99 (4- CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 289 [$\text{M}^+ + 1$] (28), 288 [M^+] (100), 287 [$\text{M}^+ - 1$] (8), 273 (4), 246 (8), 219 (4), 170 (2), 144 (11), 117 (6), 93 (3), 77 (13), 51 (3).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4$: 288.1375 gef.: 288.1363 Abw.: - 1.2 mmu

10 *Diels-Alder* Reaktionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen

10.1 *Diels-Alder* Reaktionen mit *N*-Hydro-1,2,3-triaziniumsalzen **99**

10.1.1 Umsetzung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das frisch dargestellte 1,2,3-Triaziniumsalz **99b** (164 mg, 0.67 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182a** (101 mg, 0.67 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) tropfenweise versetzt. Sofort nach Zugabe ist eine Gasentwicklung und dünnstichtchromatographisch die Bildung von drei Produkten zu beobachten. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.54$)

25.0 mg (24 %) 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**) als farblose Kristalle mit Schmp. 144°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.42$)

47.0 mg (36 %) 3-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindine (**179b**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 89-90°C (Essigsäure-ethylester) (Lit.^[108] 92-93°C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 8.49$ (s, 1 H, 6-H), 7.63 (s, 1 H, 4-H), 7.49-7.27 (m, 5 H, Ph-H), 3.03-2.91 (m, 4 H, -CH₂-), 2.11 (q, 2 H, ³*J* = 7.7 Hz, -CH₂-).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CDCl₃): $\delta_C = 163.34$ (q, C-2), 144.78 (C-6), 137.41, 136.36, 133.60 (q, C-3, C-5, Ph), 129.99, 127.95, 126.69, 126.14 (C-4, Ph), 32.75, 29.67, 22.34 (-CH₂-).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 196 [$M^+ + 1$] (14), 195 [M^+] (100), 165 (13), 152 (11), 139 (16), 115 (24), 89 (11), 77 (16), 63 (27), 51 (24), 39 (31).

10.1.2 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (99a**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**)**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das frisch dargestellte 1,2,3-Triaziniumsalz **99a** (146 mg, 0.60 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182a** (90 mg, 0.60 mmol) in abs. Acetonitril (4 mL) tropfenweise versetzt. Es setzt keine Gasentwicklung ein und nach 2 d bei Raumtemperatur ist lediglich die Bildung von einem Produkt zu beobachten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.51$)

72.0 mg (76 %) 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) als gelbliche Kristalle mit Schmp. 96°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

10.1.3 Umsetzung von *N*-Hydro-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99b**) mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (**184**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **99b** (136 mg, 0.56 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Keten-*S,N*-acetal **184** (80 mg, 0.70 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise versetzt. Sofort nach Zugabe ist eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten zu beobachten. Die Reaktion wird nach Beendigung der Zugabe noch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.41$)

55.0 mg (63 %) 5-Phenyl-1,2,3-triazin (**56c**) als farblose Nadeln mit Schmp. 144-145°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.31$)

29.0 mg (36 %) 3-Amino-2-phenyl-propenal (**100b**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 77-79°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

10.1.4 Umsetzung von *N*-Hydro-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**99a**) mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (**184**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **99a** (120 mg, 0.49 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Keten-*S,N*-acetal **184** (56 mg, 0.49 mmol) in abs. Acetonitril (2 mL) tropfenweise versetzt. Sofort nach Zugabe ist eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten zu beobachten. Die Reaktion wird nach Beendigung der Zugabe noch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.44$)

44.0 mg (57 %) 4-Phenyl-1,2,3-triazin (**56a**) als gelbliche Kristalle mit Schmp. 90°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

2. Fraktion: ($R_f = 0.33$)

20.0 mg (28 %) 3-Amino-3-phenyl-propenal (**100a**) als rötliche Kristalle mit Schmp. 66°C (Essigsäure-ethylester). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

10.2 Diels-Alder Reaktionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzen 121**10.2.1 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluorborat (121a) mit N-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (182a)**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (120 mg, 0.44 mmol) in abs. Acetonitril (7 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182a** (68 mg, 0.45 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) tropfenweise versetzt. Sofort nach Zugabe ist eine Reaktion unter Gasentwicklung sowie dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten zu beobachten. Die Reaktion wird nach Beendigung der Zugabe noch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.78$)

34.0 mg (29 %) 2-Ethyl-4-phenyl-2-(piperidin-2'-yl)-2,5-dihydro-1,2,3-triazin (**125o**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3402, 3058, 2986, 2921, 1568, 1441, 1359, 776, 702 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 7.67$ (m, 2 H, Ph-H), 7.30-7.26 (m, 3 H, Ph-H), 7.09 (d, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.7 \text{ Hz}$, 6-H), 3.90 (dd, 1 H, $^3J_{5,6} = 4.7 \text{ Hz}$, $^3J_{5,2'} = 10.9 \text{ Hz}$, 5-H), 3.77 (q, 2 H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₂-), 2.31-2.12 (m, 3 H, -CH₂-), 1.98-1.88 (m, 2 H, -CH₂-), 1.86-1.75 (m, 2 H, -CH₂-), 1.63-1.51 (m, 2 H, -CH₂-), 1.26 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, -CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 271 [$M^+ + 1$] (1), 270 [M^+] (5), 186 (100), 158 (5), 103 (10), 77 (2).

HRMS (EI): ber. für $C_{16}H_{22}N_4$: 270.1844 gef.: 270.1864 Abw.: 2.0 mmu

2. Fraktion: (R_f = 0.57)

14.0 mg (16 %) 2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindine (**179c**) als rötliches Öl. Die Verbindung ist literaturbekannt^[108].

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 7.75-7.67 (m, 2 H, Ph-H), 7.34-7.30 (m, 3 H, Ph-H), 7.11 (d, 2 H, $^3J_{4,5}$ = 4.6 Hz, 5-H), 6.61 (d, 2 H, $^3J_{4,5}$ = 4.6 Hz, 4-H), 3.74 (m_c, 2 H, -CH₂-), 2.23 (m_c, 2 H, -CH₂-), 1.34 (m_c, 2 H, -CH₂-).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 196 [$M^+ + 1$] (12) 195 [M^+] (100), 166 (15), 153 (21), 118 (12), 77 (11), 51 (18).

Die Aufklärung der Position des Phenylsubstituenten erfolgte durch zweidimensional korrelierte 1H -NMR Spektren.

10.2.2 Umsetzung von 2-Ethyl-4-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121b** (120 mg, 0.44 mmol) in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst auf 0°C gekühlt. Zu der gekühlten Reaktionsmischung wird langsam eine Lösung aus dem Enamin **182a** (67 mg, 0.44 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) getropft. Es ist sofort eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und dünnschichtchromatographisch die Bildung von zahlreichen Produkten zu erkennen. Nach 30 min. bei 0°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Aus dem komplexen Produktgemisch lassen sich keine charakterisierbaren Substanzen isolieren.

10.2.3 Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** (150 mg, 0.95 mmol) in abs. Dioxan (8 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182a** (144 mg, 0.95 mmol) in abs. Dioxan (2 mL) tropfenweise versetzt. Sofort nach Zugabe ist eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten zu beobachten. Das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** löst sich im Verlauf der 30 minütigen Reaktion vollständig. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.31$)

57.0 mg (31 %) 3-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindine (**179b**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 90°C (Essigsäure-ethylester) (Lit.^[108] 92-93°C). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

10.2.4 Umsetzung von 2-Ethyl-5-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121d**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121d** (145 mg, 0.53 mmol) in abs. Dioxan (5 mL) suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zu der gekühlten Reaktionsmischung wird eine Lösung aus dem Enamin **182a** (82 mg, 0.54 mmol) in abs. Dioxan (3 mL) langsam zugetropft. Es tritt sofort eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und dünnschichtchromatographisch die Bildung von zahlreichen Produkten ein. Nach 30 min. bei 0°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Aus dem komplexen Produktgemisch lassen sich keine charakterisierbaren Substanzen isolieren.

10.2.5 Umsetzung von 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**) mit *N*-(5-Methyl-cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182b**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** (192 mg, 0.70 mmol) in abs. Dioxan (7 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182b** (115 mg, 0.70 mmol) in abs. Dioxan (3 mL) tropfenweise versetzt. Sofort nach Zugabe ist eine Reaktion unter Gasentwicklung sowie dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten zu beobachten. Das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a** löst sich im Verlauf der 30 minütigen Reaktion vollständig. Nach 30 Min. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Aus dem komplexen Produktgemisch lassen sich keine charakterisierbaren Substanzen isolieren.

10.2.6 Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) mit *N*-(5-Methyl-cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182b**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** (147 mg, 0.54 mmol) in abs. Dioxan (7 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182b** (88 mg, 0.54 mmol) in abs. Dioxan (3 mL) tropfenweise versetzt. Es ist sofort eine Reaktion unter Gasentwicklung und dünnschichtchromatographisch die Bildung von neuen Produkten zu beobachten. Nach 30 min. wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.61$)

6.00 mg (5 %) 5-Methyl-3-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyrindine (**179e**) als farbloses Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3052, 2936, 2859, 1625, 1563, 1362, 782, 704 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): $\delta_{\text{H}} = 9.07$ (s, 1 H, 6-H), 7.40-7.28 (m, 5 H, Ph-H), 7.14 (s, 1 H, 4-H), 2.46 (m_{c} , 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.12 (m_{c} , 3 H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$), 1.29 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 210 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 209 [M^+] (7), 129 (49), 102 (100), 76 (23), 63 (10), 51 (17).

HRMS (EI): ber. für C₁₅H₁₅N: 209.1204 gef.: 209.1214 Abw.: 1.0 mmu

Die Position des Methylrests wurde durch zweidimensional korrelierte ¹H-NMR Spektren aufgeklärt.

10.2.7 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Ethyl-4(5)-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate (**121a,c**) mit 1-Methyl-2-methylthio-4,5-dihydropyrrol (**184**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a,c** (150 mg, 0.55 mmol) in dem entsprechenden abs. Lösungsmittel (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur (bzw. 0°C) mit einer Lösung aus dem Keten-*S,N*-acetal **184** (63 mg, 0.55 mmol) in dem gleichen Lösungsmittel (3 mL) tropfenweise versetzt. Es ist sofort nach der Zugabe eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung sowie die Bildung von zahlreichen Produkten zu beobachten. Die Reaktion wird nach 30 Min. abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Verwendete Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur):

- abs. CH₃CN, RT
- abs. CH₃CN, 0°C
- abs. CH₂Cl₂, RT
- abs. Dioxan, RT
- abs. THF, RT
- ohne Lösungsmittel, RT

Bei allen durchgeführten Umsetzungen wird jeweils nur ein komplexes Produktgemisch erhalten, aus dem sich keine charakterisierbaren Substanzen isolieren lassen.

10.2.8 Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) mit 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (**188**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** (130 mg, 0.48 mmol) in abs. THF (5 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (**188**, 63 mg, 0.48 mmol) in abs. THF (3 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 2 d bei Raumtemperatur auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 16 h bei Siedetemperatur wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.68$)

61.0 mg (97 %) nicht umgesetztes 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (**188**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

10.2.9 Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) mit 4,5-Dihydrofuran (**190**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** (150 mg, 0.55 mmol) in abs. Dioxan (6 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem 4,5-Dihydrofuran (**190**, 39 mg, 0.55 mmol) in abs. Dioxan (2 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 16 h bei Raumtemperatur beobachtet man die Bildung einer zweiten Phase. Die Reaktion wird abgebrochen und die Phasen getrennt, wobei die neu gebildete Phase erstarrt. Das Lösungsmittel der abgetrennten Phase wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Aus dem komplexen Produktgemisch konnten keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden.

Ausbeute:

34.0 mg (87 %) Polytetrahydrofuran als farbloser Feststoff.

10.3 *Diels-Alder* Reaktionen mit 2-Phenyl-1,2,3-triaziniumsalzen **166**

10.3.1 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2,4(5)-Diphenyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate (**166a,c**) mit *N*-(Cyclopenten-1-yl)-piperidin (**182a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **166a,c** (56 mg, 0.15 mmol) in abs. Acetonitril (1 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus dem Enamin **182a** (22 mg, 0.15 mmol) in abs. Acetonitril (1 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch beobachtet und nach 16 h auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 16 h bei Siedetemperatur ist keine Umsetzung zu Produkten beobachtbar, so daß die Reaktion abgebrochen wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Essigsäure-ethylester aufgenommen und filtriert. Der unlösliche Rückstand besteht überwiegend aus nicht umgesetzten 1,2,3-Triaziniumsalz **166a,c** und kann für weitere Reaktionen eingesetzt werden.

11 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triaziniumsalzen

11.1 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylyliden **158a-d**

11.1.1 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) in Dichlormethan (Aceton)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**, 51 mg, 0.32 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Dichlormethan (Aceton) (2 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 45 mg, 0.32 mmol) in abs. Dichlormethan (Aceton) (1 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 3 h bei Raumtemperatur auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 2 d (3 d) bei Siedetemperatur ist

keine Umsetzung festzustellen, und die Reaktion wird abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.32$)

48.0 mg (94 %) nicht umgesetztes 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als leicht gelbliche Kristalle vom Zersetzungspunkt 204°C. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.2 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (196a) in Dimethylformamid

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**, 100 mg, 0.63 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Dimethylformamid (50 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 89 mg, 0.63 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 36 h bei Siedetemperatur abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 5 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

36.0 mg (30 %) 2-Dimethylamino-maleinsäure-dimethylester (**208**) als rötliches Öl^[118].

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): $\delta_H = 4.53$ (s, 1 H, 3-H), 3.92, 3.53 (2 s, je 3 H, OCH₃), 2.82 (s, 6 H, 2 x NCH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): $\delta_C = 167.40, 165.50$ (2 q, C=O), 155.42 (q, C-2), 82.98 (C-3), 51.93, 49.64 (OCH₃), 38.38 (NCH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 189 [$M^+ + 1$] (1), 188 [M^+] (5), 187 [$M^+ - 1$] (44), 172 (10), 155 (57), 140 (23), 128 (100), 114 (10), 82 (22), 72 (63), 44 (20).

2. Fraktion: ($R_f = 0.48$)

25.0 mg (25 %) nicht umgesetztes 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als leicht gelbliche Kristalle vom Zersetzungspunkt 205°C. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.3 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) in Toluol

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**, 51 mg, 0.32 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in abs. Toluol (7 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 45 mg, 0.32 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 3 d bei Siedetemperatur abgebrochen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.56$)

22.0 mg (23 %) 7,7-Dicyano-3-methyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-*a*]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**209d**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 2971, 2372, 1718, 1440, 1359, 1324, 1212, 1034, 806, 744, 635 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.83$ (s, 1 H, 2-H), 5.67 (s, 1 H, 4-H), 3.93, 3.91 (2 s, 6 H, OCH_3), 2.34 (s, 3 H, 3- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 154.41$ (C-2), 151.74, 151.62 (q, C=O), 144.00 (q, C-6), 116.90 (q, C-3), 111.34 (q, CN), 109.69 (C-4), 105.92 (q, C-5), 52.90, 52.67 (2x OCH_3), 16.59 (q, C-7), 14.41 (3- CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 302 [$\text{M}^+ + 1$] (1), 301 [M^+] (10), 274 (100), 243 (36), 215 (10), 178 (11), 158 (15), 91 (10), 78 (11), 59 (31), 42 (18), 34 (18).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$: 301.0811 gef.: 301.0773 Abw.: - 3.8 mmu

2. Fraktion: ($R_f = 0.33$)

24.0 mg (47 %) nicht umgesetztes 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als leicht gelbliche Kristalle vom Zersetzungspunkt 206°C . Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.4 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Dicyanomethylylide **158a-c** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) ohne Lösungsmittel

Das 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylid **158a-c** (0.32 mmol) wird in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 1.5 mL, 12.24 mmol) gelöst und auf 100°C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und abgebrochen, wenn keine Änderung mehr zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

11.1.4.1 Darstellung von **7,7-Dicyano-2-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-a]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (209a)**

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158a**, 71 mg, 0.32 mmol) in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 1.5 mL, 12.24 mmol) 6 h bei 100°C Ölbadtemperatur umgesetzt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.71$)

7.00 mg (6 %) 7,7-Dicyano-2-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-a]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**209a**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3068, 2959, 2256, 2232, 2128, 1737, 1451, 1307, 1223, 1069, 767, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 8.18$ (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 16.7 \text{ Hz}$, 4-H), 7.77-7.76 (m, 2 H, Ph-H), 7.58-7.54 (m, 3 H, Ph-H), 5.90 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 16.7 \text{ Hz}$, 3-H), 3.91, 3.90 (2 s, 6 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 165.97$ (q, C-2), 154.85, 154.17 (q, C=O), 143.58 (q, C-5), 142.13 (C-4), 133.02 (q, Ph), 130.11, 129.25, 126.59 (Ph), 119.99, 118.28 (q, CN), 110.72 (C-3), 103.43 (q, C-6), 52.58, 52.43 (OCH_3), 9.59 (q, C-7).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 364 [$\text{M}^+ + 1$] (9), 363 [M^+] (42), 332 (8), 254 (20), 229 (60), 178 (18), 154 (100), 140 (49), 103 (38), 77 (84), 51 (28).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$: 363.0968 gef.: 363.1012 Abw.: 4.4 mmu

Die Strukturaufklärung erfolgte durch zweidimensional korrelierte (H,H)-NOESY Untersuchungen.

2. Fraktion: ($R_f = 0.32$)

23.0 mg (33 %) nicht umgesetztes 4-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158a**) als gelbe Kristalle mit Schmp. 196°C. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

3. Fraktion: ($R_f = 0.21$)

10.0 mg (< 1 %) Cyclooctatetraen-1,2,3,4,5,6,7,8-octacarbonsäure-octamethylester (**213**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 184°C (Lit. 185-186°C^[121]).

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta_H = 3.89$ (s, 3 H, OCH₃), 3.85 (s, 3 H, OCH₃), 3.82 (s, 6 H, 2x OCH₃), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.69 (s, 3 H, OCH₃), 3.64 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₃CN): $\delta_C = 118.42$ (q, C-1 bis C-8), 56.54, 54.39, 54.32, 54.29, 53.76, 53.42, 53.34, 53.04 (OCH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 569 [$M^+ + 1$] (7), 568 [M^+] (27), 553 (11), 522 (15), 509 (90), 465 (55), 437 (61), 407 (27), 355 (27), 296 (13), 272 (30), 241 (100), 185 (15), 133 (15), 111 (100), 59 (100), 45 (43), 28 (85).

11.1.4.2 Umsetzung von 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158b**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 4-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158b**, 51 mg, 0.32 mmol) in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 1.5 mL, 12.24 mmol) 1.5 h bei 100°C Ölbadtemperatur umgesetzt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.57$)

15.0 mg (16 %) 7,7-Dicyano-4-methyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[1.2-*b*]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**209e**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3083, 2963, 2248, 2232, 1753, 1726, 1440, 1312, 1084, 972, 775 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): $\delta_H = 7.59$ (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 16.6 \text{ Hz}$, 2-H), 6.31 (d, 1 H, $^3J_{2,3} = 16.6 \text{ Hz}$, 3-H), 3.91, 3.90 (2 s, 6 H, OCH₃), 2.53 (s, 3 H, 4-CH₃).

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN): δ_{C} = 168.30 (q, C-4), 161.54, 160.77 (q, C=O), 142.31 (q, C-5), 141.34 (C-2), 111.69 (C-3), 120.84, 117.31 (q, CN), 108.82 (q, C-6), 53.64, 53.58 (OCH_3), 21.50 (4- CH_3), 16.67 (q, C-7).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 302 [$\text{M}^+ + 1$] (7), 301 [M^+] (38), 286 (50), 270 (48), 259 (19), 242 (12), 229 (100), 210 (39), 190 (13), 178 (55), 158 (16), 93 (59), 78 (22), 66 (39), 59 (59), 52 (74), 42 (35).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$: 301.0811 gef.: 301.0860 Abw.: 4.9 mmu

2. Fraktion: (R_f = 0.48)

41.0 mg (42 %) 7,7-Dicyano-2-methyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-*a*]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**209b**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 3064, 2959, 2244, 2225, 1749, 1482, 1440, 1227, 1076, 871, 798, 786 cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, CD_3CN): δ_{H} = 7.28 (d, 1 H, $^3J_{3,4}$ = 12.5 Hz, 4-H), 5.92 (d, 1 H, $^3J_{3,4}$ = 12.5 Hz, 3-H), 3.91, 3.90 (2 s, 6 H, OCH_3), 2.62 (s, 3 H, 2- CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN): δ_{C} = 168.09 (q, C-2), 161.59, 160.72 (q, C=O), 143.64 (C-4), 142.08 (q, C-5), 120.50 (q, CN), 108.79 (q, C-6), 105.73 (C-3), 53.78, 53.58 (OCH_3), 23.65 (2- CH_3), 14.53 (q, C-7).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 302 [$\text{M}^+ + 1$] (3), 301 [M^+] (26), 286 (12), 270 (24), 245 (10), 229 (100), 210 (16), 178 (20), 93 (52), 80 (11), 52 (38), 42 (26).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$: 301.0811 gef.: 301.0837 Abw.: 2.6 mmu

3. Fraktion: (R_f = 0.23)

26 mg einer bisher noch nicht identifizierten Substanz.

11.1.4.3 Darstellung von 7,7-Dicyano-3-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo [2.1-*a*]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**209c**)

Entsprechend der allg. Vorschrift werden 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**, 71 mg, 0.32 mmol) in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 1.5 mL, 12.24 mmol) 6 h bei 100°C Ölbadtemperatur umgesetzt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.58$)

53.0 mg (46 %) 7,7-Dicyano-3-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo [2.1-*a*]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**209c**) als rötliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3060, 2959, 2225, 1734, 1444, 1308, 1215, 1076, 767, 701 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 8.57$ (d, 1 H, $^4J_{2,4} = 1.4 \text{ Hz}$, 2-H), 7.44-7.38 (m, 5 H, Ph-H), 6.12 (d, 1 H, $^4J_{2,4} = 1.4 \text{ Hz}$, 4-H), 3.83 (s, 6 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 158.38$ (C-2), 155.45, 153.07 (q, C=O), 142.14 (q, C-5), 133.72 (q, Ph), 132.22, 130.14, 127.65 (Ph), 111.24 (CN), 108.47 (C-6), 105.82 (q, C-3) 100.20 (C-4), 53.72, 53.61 (OCH_3), 15.80 (q, C-7).

MS (EI, 70eV, 150°C): m/z (%) = 364 [$\text{M}^+ + 1$] (9), 363 [M^+] (34), 332 (13), 272 (15), 229 (14), 178 (23), 154 (100), 127 (28), 101 (10), 77 (21), 59 (10).

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$: 363.0968 gef.: 363.0994 Abw.: 2.6 mmu

2. Fraktion: ($R_f = 0.21$)

271 mg (4 %) Cyclooctatetraen-1,2,3,4,5,6,7,8-octacarbonsäure-octamethylester (**213**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 185°C (Lit. 185-186°C^[121]). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.5 Umsetzungen mit Methylpropiolat (196b)**11.1.5.1 Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158c) mit Methylpropiolat (196b) ohne Lösungsmittel**

5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**, 45 mg, 0.20 mmol) wird in Methylpropiolat (**196b**, 0.6 mL, 6.75 mmol) suspendiert und auf 100°C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, nach 9 h abgebrochen und säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.69$)

7.00 mg eines bisher noch nicht identifizierten rötlichen Öls. Im $^1\text{H-NMR}$ sind zwar möglicherweise die Signale eines Cycloadditionsproduktes zu erkennen, insgesamt sind

die Signalintensitäten aber zu gering und werden von vielen anderen Signalen überlagert. Man kann nicht von einer eindeutigen Substanz sprechen.

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 305 [M^+] (1), 279 (4), 246 (1), 219 (5), 154 (100), 127 (23), 101 (11), 77 (15), 63 (12).

2. Fraktion: (R_f = 0.52)

32.0 mg (71 %) nicht umgesetztes 5-Phenyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158c**) als gelbliche Kristalle. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.5.2 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158c) mit Methylpropiolat (196b) ohne Lösungsmittel

5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**, 18 mg, 0.11 mmol) wird in Methylpropiolat (**196b**, 0.5 mL, 5.62 mmol) suspendiert und auf 100°C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, nach 6 h abgebrochen und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: (R_f = 0.48)

15.0 mg (83 %) nicht umgesetztes 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als gelbe Kristalle. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.5.3 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Dicyanomethylylide 158c,d mit Methylpropiolat (196b) in Dimethylformamid

Das 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylid **158c,d** (0.15 mmol) wird in abs. DMF (3 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Methylpropiolat (0.1 mL, 1.26 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Siedetemperatur erhitzt und

dünnschichtchromatographisch verfolgt. Bereits nach zwei Stunden ist eine vollständige Umsetzung des Ylids **158c,d** zu zahlreichen Produkten zu erkennen.

Aus dem komplexen Produktgemisch lassen sich keine charakterisierbaren Substanzen isolieren.

11.1.6 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d**) mit Propiolsäure-*tert*-butylester (**196c**) ohne Lösungsmittel**

5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**, 19 mg, 0.12 mmol) und Propiolsäure-*tert*-butylester (**196c**, 0.3 mL, 2.65 mmol) werden auf 50°C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, nach 2 h abgebrochen und säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.54$)

16.0 mg (84 %) nicht umgesetztes 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als gelbliche Kristalle. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.7 Umsetzung von 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (158d**) mit Propiolsäure-*tert*-butylester (**196c**) in Acetonitril**

5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**, 19 mg, 0.12 mmol) wird in Acetonitril (3 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Propiolsäure-*tert*-butylester (**196c**, 0.1 mL, 0.88 mmol) in Acetonitril (1 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Siedetemperatur erhitzt und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 6 h ist keine Veränderung festzustellen, so daß säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt wird.

1. Fraktion: ($R_f = 0.54$)

14.0 mg (74 %) nicht umgesetztes 5-Methyl-1,2,3-triazinium-2-dicyanomethylylid (**158d**) als gelbliche Kristalle. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material.

11.1.8 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Dicyanomethylylide 158c,d mit Pent-2-insäure-methylester (196d) ohne Lösungsmittel

1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylid **158c,d** (0.20 mmol) und Pent-2-insäure-methylester (**196d**, 0.5 mL, 4.42 mmol) werden auf 100°C Ölbadtemperatur erhitzt, wobei sich die Ylide **158c,d** vollständig lösen. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 6 h bei 100°C abgebrochen, da keine Änderung festgestellt werden kann. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion:

70-90 % des nicht umgesetzten 1,2,3-Triazinium-2-dicyanomethylylids **158c,d**. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material.

11.2 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit 2-Ethyl-1,2,3-triaziniumsalzem 121a-d**11.2.1 Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (121c) mit Triethylamin**

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**, 105 mg, 0.39 mmol) in abs. Dichlormethan (6 mL) gelöst und unter Schutzgasatmosphäre bei 0°C mit einer Lösung aus Triethylamin (40 mg, 0.39 mmol) in abs. Dichlormethan (2 mL) versetzt. Es ist sofort ein Farbumschlag von farblos nach violettschwarz zu beobachten, der nach 5 Min. aber wieder verschwindet. Dünnschichtchromatographisch ist die Bildung eines neuen Produktes zu beobachten. Das Lösungsmittel, sowie überschüssiges

Triethylamin, wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Dabei kommt es zu einer vollständigen Reaktion des beobachteten Produktes zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem sich keine charakterisierbaren Substanzen mehr isolieren lassen.

11.2.2 Umsetzung von 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**) mit Triethylamin und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121c** (139 mg, 0.57 mmol) in abs. Dichlormethan (50 mL) gelöst und unter Schutzgasatmosphäre mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 81 mg, 0.57 mmol) versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird langsam eine Lösung aus Triethylamin (58 mg, 0.57 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) getropft. Bereits nach der ersten Zugabe ist eine Verfärbung der Mischung von farblos nach dunkelgrün und dünnschichtchromatographisch die Bildung eines neuen Produktes zu beobachten. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.81$)

15.0 mg eines bisher nicht identifizierten rötlichen Öls.

2. Fraktion: ($R_f = 0.67$)

18.0 mg (10 %) des 1,3-dipolaren Cycloadditionsproduktes. Wie beschrieben, sind die NMR spektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig, so daß hier nicht zweifelsfrei von dem gewünschten Produkt gesprochen werden kann.

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 328 [$M^+ + 1$] (20), 327 [M^+] (100), 312 (14), 280 (96), 268 (20), 252 (12), 236 (19), 208 (30), 194 (12), 140 (14), 120 (15), 77 (14), 59 (11).

HRMS (EI): ber. für $C_{17}H_{17}N_3O_4$: 327.1219 gef.: 327.1212 Abw.: - 0.7 mmu

11.2.2 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen der 2-Ethyl-4(5)-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborate (**121a,c**) mit Triethylamin und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) bei 0°C

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird das 1,2,3-Triaziniumsalz **121a,c** (100 mg, 0.37 mmol) in abs. Dichlormethan (10 mL) gelöst und unter Schutzgasatmosphäre mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 104 mg, 0.74 mmol) versetzt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Reaktionsmischung wird langsam eine auf 0°C gekühlte Lösung aus Triethylamin (38 mg, 0.37 mmol) in abs. Dichlormethan (5 mL) getropft. Bereits nach der ersten Zugabe ist eine Verfärbung der Mischung von farblos nach rot zu beobachten. Nach 12 h bei 0°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

Aus dem komplexen Produktgemisch können keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden.

11.2.3 Darstellung von 7-Methyl-2-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-*a*]-1,4a,7a-triazin-5,6-carbonsäure-dimethylester (**218a**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 2-Ethyl-4-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121a**, 135 mg, 0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre mit DBU (**156**, 75 mg, 0.50 mmol) versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird langsam eine Lösung aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 71 mg, 0.50 mmol) in abs. Dichlormethan (3 mL) getropft und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 3 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$)

10.0 mg (6 %) 7-Methyl-2-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-*a*]-1,4a,7a-triazin-5,6-carbonsäure-dimethylester (**218a**) als gelbliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3052, 2973, 1722, 1459, 768, 696 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton): δ_{H} = 7.88 (d, 1 H, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 4-H), 7.44-7.39 (m, 5 H, Ph-H), 5.93 (m_c, 1 H, 7-H), 5.72 (d, 1 H, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 3-H), 3.81, 3.61 (je s, 3 H, OCH₃), 2.24 (d, 3 H, 3J = 7.2 Hz, 7-CH₃).

MS (EI, 70eV, 210°C): m/z (%) = 328 [M^+ +1] (21), 327 [M^+] (96), 268 (100), 252 (7), 236 (100), 220 (12), 209 (67), 185 (100), 152 (22), 128 (10), 77 (10), 59 (11).

HRMS (EI): ber. für C₁₇H₁₇N₃O₄: 327.1212 gef.: 327.1261 Abw.: 4.9 mmu

11.2.4 Darstellung von 7-Methyl-3-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-a]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (218b)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 2-Ethyl-5-phenyl-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (**121c**, 200 mg, 0.73 mmol) in abs. Dichlormethan (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre mit DBU (**156**, 111 mg, 0.73 mmol) versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird langsam eine Lösung aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 0.1 mL, 116 mg, 0.81 mmol) in abs. Dichlormethan (2 mL) getropft und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 3 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit Lfm. 1 gereinigt.

1. Fraktion: (R_f = 0.69)

20.0 mg (8 %) 7-Methyl-3-phenyl-4a,7a-dihydro-pyrazolo[2.1-a]-1,4a,7a-triazin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**218b**) als leicht gelbliches Öl.

IR-Spektrum (KBr): ν = 2986, 2952, 1726, 1602, 1440, 1250, 763, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ_{H} = 7.33-7.12 (m, 5 H, Ph-H), 6.97 (s, 1 H, 2-H), 6.06 (m_c, 1 H, 7-H), 3.80, 3.67 (2 s, 6 H, OCH₃), 3.61 (s, 1 H, 4-H), 2.27 (m_c, 3 H, 7-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ_{C} = 167.98, 165.98 (q, C=O), 153.12 (q, C-5), 136.99 (q, C-3), 133.70 (C-2), 131.20 (q, Ph), 129.32, 128.19, 125.48 (Ph), 110.06 (q, C-6), 108.20 (C-7), 54.48, 53.24 (OCH₃), 52.27 (C-4), 16.51 (7-CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 328 [M^+ +1] (10), 327 [M^+] (36), 268 (58), 267 (60), 236 (100), 220 (10), 209 (46), 194 (23), 180 (36), 165 (11), 152 (13), 111 (10), 77 (9).

HRMS (EI): ber. für C₁₇H₁₇N₃O₄: 327.1212 gef.: 327.1219 Abw.: 0.7 mmu

11.2.5 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der 2-Ethyl-4(5)-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphate (**121b,d**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**) und DBU (**156**)

In einem ausgeheizten und mit vorgetrocknetem Stickstoff gespülten Kolben wird 2-Ethyl-4(5)-methyl-1,2,3-triaziniumhexafluorophosphat (**121b,d**, 100 mg, 0.37 mmol) in abs. Dichlormethan (20 mL) gelöst und bei 0°C unter Schutzgasatmosphäre mit DBU (**156**, 56 mg, 0.37 mmol) versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird langsam eine auf 0°C gekühlte Lösung aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**196a**, 0.05 mL, 58 mg, 0.40 mmol) in abs. Dichlormethan (2 mL) getropft und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach kurzer Zeit ist die Bildung zahlreicher Umsetzungsprodukte zu erkennen, so daß auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wird.

V Literaturverzeichnis

- [1] (a) H. O. Esser, G. Dupuis, E. Ebert, G. J. Marco, C. Vogel in *Herbic.: Chem., Degradation Mode Action*, 2nd Ed., Rev. Expanded (Hrsg. P. C. Kearney, D. D. Kaufman), Dekker, New York, **1975**, 1, 129-208, zit. Lit..
(b) D. Bartholomew in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg. A. J. Boulton), Elsevier, Oxford, **1996**, 6, 575-636, 1177-1307, zit. Lit..
- [2] L. C. March, G. S. Bajwa, J. Lee, K. Wasti, M. M. Joullie, *J. Med. Chem.* **1976**, 19, 845-848.
- [3] S. C. Hurley, *Annals of Pharmacotherapy* **2002**, 36, 860-873, zit. Lit.; *Chem. Abstr.* **2002**, 137, 27726.
- [4] (a) H. Neunhoeffter in *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 33 (Hrsg. P. F. Wiley), Wiley, New York, **1978**, zit. Lit..
(b) H. Neunhoeffter in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg. A. J. Boulton), Elsevier, Oxford, **1996**, 6, 507-573, 1177-1307, zit. Lit..
(c) R. M. Abdel-Rahman, *Pharmazie* **2001**, 56, 18-22, 195-204, 275-286, zit. Lit..
- [5] (a) H. Neunhoeffter in *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 33 (Hrsg. P. F. Wiley), Wiley, New York, **1978**, zit. Lit..
(b) A. Ohsawa, T. Itoh in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg. A. J. Boulton), Elsevier, Oxford, **1996**, 6, 483-505, 1177-1307, zit. Lit..
- [6] (a) C. A. Anderson, J. C. Cavagnol, C. J. Cohen, A. D. Cohick, T. R. Evans, L. J. Everett, J. Hensel, R. P. Honeyctt, E. R. Levy, *Residue Rev.* **1974**, 51, 123-180, zit. Lit.; *Chem. Abstr.* **1974**, 81, 164459.
(b) R. Fischer, Ch. Erdelen, *PCT Int. Appl.* **2002**, 70; *Chem. Abstr.* **2002**, 136, 212331.
- [7] E. A. Chandross, G. Smolinsky, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 13, 19-22.

- [8] H. Neunhoeffter, H.-D. Vötter, H. Ohl, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3695-3703.
- [9] B. M. Adger, S. Bradbury, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 31-40.
- [10] (a) A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, H. Igeta, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 1174.
(b) H. Ohnishi, A. Ohsawa, H. Arai, Y. Abe, H. Igeta, *Heterocycles* **1981**, *16*, 163.
- [11] H. Neunhoeffter, M. Clausen, H.-D. Vötter, H. Ohl, C. Krüger, K. Angermund, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1732-1751.
- [12] A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, T. Itoh, T. Kaihoh, M. Okada, H. Igeta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5520-5523.
- [13] A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, H. Igeta, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* **1980**, *24*, 1182-1183.
- [14] (a) T. Kaihoh, T. Itoh, A. Ohsawa, M. Okada, C. Kawabata, H. Igeta, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *35*, 3952-3954.
(b) A. Ohsawa, T. Kaihoh, T. Itoh, M. Okada, C. Kawabata, K. Yamaguchi, H. Igeta, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 3838-3848.
- [15] T. Okatani, J. Koyama, K. Tagahara, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1809-1814.
- [16] H. Neunhoeffter, R. Bopp, W. Diehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, *4*, 367-374.
- [17] A. J. Boulton, R. Fruttero, J. D. Kalenga Saka, M. T. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 1249-1253.
- [18] A. Ohsawa, T. Itoh, K. Nagata, M. Okada, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 1524-1526.

- [19] A. Ohsawa, T. Itoh, K. Nagata, T. Kaihoh, M. Okada, C. Kawabata, H. Arai, H. Ohnishi, K. Yamaguchi, H. Igeta, Y. Iitaka, *Heterocycles* **1992**, 33, 631-639.
- [20] P.Schmitt, Staatsexamensarbeit, TU Darmstadt, **2001**.
- [21] A. Ohsawa, T. Itoh, H. Hasegawa, K. Nagata, M. Okada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1996**, 20, 2511-2516.
- [22] A. Ohsawa, T. Itoh, M. Okada, K. Nagata, *Heterocycles* **1992**, 34, 1183-1190.
- [23] A. Ohsawa, T. Kaihoh, H. Igeta, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 20, 1370-1371.
- [24] T. Kaihoh, A. Ohsawa, T. Itoh, H. Arai, H. Igeta, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, 34, 4432-4434.
- [25] A. Ohsawa, T. Itoh, M. Okada, K. Nagata, K. Yamaguchi, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38, 2108-2111.
- [26] A. Ohsawa, K. Nagata, T. Itoh, M. Okada, H. Takahashi, *Heterocycles* **1991**, 32, 2015-2022.
- [27] A. Ohsawa, T. Itoh, K. Nagata, M. Okada, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 2283-2286.
- [28] K. Nagata, T. Itoh, M. Okada, A. Ohsawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, 41, 1644-1648.
- [29] T. Itoh, K. Nagata, M. Okada, A. Ohsawa, *Heterocycles* **1993**, 35, 581-583.
- [30] T. Itoh, Y. Matsuya, H. Hasegawa, K. Nagata, M. Okada, A. Ohsawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, 43, 881-883.

- [31] T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, (Hrsg. H. Neunhoeffler), VCH, Weinheim, **1995**.
- [32] (a) O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. C. van der Plas, *Tetrahedron* **1988**, 44, 1-34, zit. Lit..
(b) O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. C. van der Plas, *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*, Academic Press, San Diego, **1994**, zit. Lit..
- [33] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, 559-567, zit. Lit..
- [34] (a) A. E. Chichibabin, O. A. Zeide, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* **1914**, 46, 1216; *Chem. Abstr.* **1915**, 9, 1901.
(b) C. K. McGill, A. Rappa, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, 44, 1-79.
- [35] O. N. Chupakhin, E. O. Sidorov, E. G. Kovalev, *Zh. Org. Khim.* **1977**, 13, 204-209; *Chem. Abstr.* **1977**, 86, 155027.
- [36] [32a] S.16-24, zit. Lit..
- [37] S. Kitaura, *Proc. Faculty Sci. Tokai Univ.* **1965**, 1, 63.
- [38] T. V. Stupnikova, V. V. Petrenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1984**, 1383-1387; *Chem. Abstr.* **1985**, 102, 149055.
- [39] S. Shilcrat, I. Lantos, M. McGuire, L. Pridgeon, L. Davis, D. Eggleston, D. Staiger, L. Webb, *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, 30, 1663-1671.
- [40] [32a] S.23, zit. Lit..
- [41] E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*, Elsevier, Amsterdam, **1967**.
- [42] B. Bau, T. Hofmann, J. Kloss, H. Neunhoeffler, *Sci. Pharm.* **1998**, 66, 119-136.

- [43] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.
- [44] A. Ohsawa, T. Itoh, M. Okada, K. Nagata, K. Yamaguchi, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 2108-2111.
- [45] L. Claisen, L. Fischer, *Chem. Ber.* **1887**, *20*, 2192-2193.
- [46] L. Claisen, N. Stylos, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 1144-1149.
- [47] O. Mumm, G. Muenchmeyer, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 3335-3345.
- [48] L. Knorr, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 696-698.
- [49] J. Elguero, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1966**, *9*, 2832-2845.
- [50] (a) H. G. Viehe, Z. Janousek, *Ang. Chemie* **1973**, *85*, 837-876. (b) D. Lloyd, H. McNab, *Ang. Chemie* **1976**, *88*, 496-504.
- [51] R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, *Ang. Chemie* **1985**, *97*, 998-999.
- [52] H. Brederick, H. Herlinger, E. H. Schweizer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1208-1211.
- [53] A. Colla, M. A. P. Martins, G. Clar, S. Krimmer, P. Fischer, *Synthesis* **1991**, 483-486.
- [54] M. A. P. Martins, R. Freitag, A. F. C. Flores, N. Zanatta, *Synthesis* **1995**, 1491-1492.
- [55] J. Houben, E. Schmidt, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 3616-3627.
- [56] Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii, M. Ikeda, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1239-1241.
- [57] R. Bopp, *Dissertation*, TU Darmstadt **1994**.

- [58] O. N. Chupakhin, V. A. Trofimov, Z. V. Pushkareva, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1969**, 188, 376-378; *Chem. Abstr.* **1970**, 72, 3341.
- [59] O. N. Chupakhin, V. L. Rusinov, D. G. Beresnev, H. Neunhoeffer, *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, 34, 573-578.
- [60] V. L. Rusinov, G. V. Zyryanov, T. L. Pilicheva, O. N. Chupakhin, H. Neunhoeffer, *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, 34, 1013-1019.
- [61] D. G. Beresnev, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, H. Neunhoeffer, *Mendeleev Commun.* **2000**, 2, 58-59.
- [62] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4.Aufl. **1991**.
- [63] T. M. Klapoetke, A. Schulz, T. S. Cameron, P. K. Bakshi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 115-120.
- [64] N. J. Fina, J. O. Edwards, *Int. J. Chem. Kin.* **1973**, 5, 1-26.
- [65] Die Berechnungen wurden mit *Gaussian 94*^[66] mit dem Standard Basissatz 6-311G* berechnet. Die Geometrien wurden auf HF/6-31G* Level optimiert und durch eine Frequenzanalyse (Zahl der imaginären Frequenzen ist Null für ein Minimum) als Minima charakterisiert. Dies ergab Nullpunktenergien (ZPEs), die mit dem empirischen Faktor 0.89^[124] multipliziert wurden. Die erhaltenen Geometrien wurden unter Verwendung des Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr-Funktional (B3LYP) auf dem Niveau B3LYP/6-311+G* verfeinert und diesen Rechnungen die absolute Energie entnommen.
- [66] *Gaussian 94*, Rev. D.4; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Ragharachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M.

- Challacombe, C. Y. Peng, P. J. Ayala, W. Chen, M. W. Wang, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [67] A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, H. Igeta, *Heterocycles* **1982**, *17*, 317-320.
- [68] D. N. Kojevnikov, E. N. Ulomsky, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, H. Neunhoeffer, *Mendeleev Commun.* **1997**, 116-117.
- [69] A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, T. Kaihoh, K. Yamaguchi, H. Igeta, Y. Iitaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 109-114.
- [70] H. Ohnishi, A. Ohsawa, H. Arai, Y. Abe, H. Igeta, *Heterocycles* **1981**, *16*, 163.
- [71] A. N. Kost, V. A. Budylin, N. N. Romanova, E. D. Matreeva, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)* **1981**, *17*, 921-923.
- [72] (a) J. A. McGinnety, N. C. Payne, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 8301-8310.
(b) A. L. Balch, J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 417-420.
- [73] A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, T. Itoh, K. Yamaguchi, T. Kaihoh, C. Kawabata, H. Igeta, *Yakugaku Zasshi* **1988**, *108*, 1056-1063.
- [74] A. Ohsawa, H. Arai, K. Yamaguchi, H. Igeta, Y. Iitaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 3759-3761.
- [75] A. Ohsawa, H. Arai, H. Ohnishi, T. Kaikoh, T. Itoh, K. Yamaguchi, H. Igeta, Y. Iitaka, *Yakugaku Zasshi* **1985**, *105*, 1122-1130.
- [76] H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 113-115 u. 120-122.
- [77] R. O. Duthaler, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4969-4973.

- [78] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski in *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 2 ^{15}N -NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [79] L. Stefaniak, J. D. Roberts, M. Witanowski, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **1984**, 22, 201-208.
- [80] [62] S. 87
- [81] (a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11-
(b) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870-
- [82] P. W. Rabideau, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 141-147.
- [83] H. Friebolin in *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2.Auflage, VCH Verlag, Weinheim **1992**, S. 81-91.
- [84] H. Biere, R. Russe, W. Seelen, *Liebigs Ann.Chem.* **1986**, 10, 1749-1764.
- [85] (a) E. A. Burns, C. A. Streuli, P. R. Averell, *The analytical chemistry of Nitrogen and its compounds*, Wiley-Interscience, New York **1970**.
(b) G. Jander, E. Blasius in *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1989**, 13.Auflage, S. 245.
- [86] (a) E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3569-3574.
(b) R. P. Linstead, E. A. Braude, L. M. Jackman, A. N. Beames, *Chem. and Ind.* **1954**, 1174-1175.
(c) A. M. Creighton, L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3138-3144.
- [87] A. Anne, J. Moiroux, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10224-10230.
- [88] (a) D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 232-243.

- (b) R. H. Abeles, R. F. Hutton, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 712-716.
- (c) D. J. Creighton, D. S. Sigman in *Bioorganic Chemistry*, Vol. 4, Ch. 14, Academic Press, New York **1978**.
- (d) R. J. Kill, D. A. Widdowson in *Bioorganic Chemistry*, Vol. 4, Ch. 8, Academic Press, New York **1978**.
- (e) B. W. Carlson, L. L. Miller, P. Neta, J. Grodkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7233-7239.
- [89] P. M. T. de Kok, L. A. M. Bastiaansen, P. M. van Lier, J. A. J. M. Vekemans, H. M. Buck, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1313-1320.
- [90] L. F. Walker, A. Bourghida, S. Connolly, M. Wills, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, 965-981.
- [91] E. Blyumin, *Dissertation*, TU Darmstadt **2003**.
- [92] (a) T. J. Hagen, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2421-2424.
(b) R. Plate, A. W. G. Theunisse, R. J. F. Nivard, H. C. J. Ottenheijm, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6511-6518.
- [93] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* **1983**, 517-536.
- [94] (a) T. Laue, A. Plagens in *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner, Stuttgart **1995**, 57-62.
(b) W. Dieckmann, *Chem. Ber.* **1900**, 33, 2670-2684.
(c) J. P. Schaefer, J. J. Bloomfield, *Org. React.* **1967**, 15, 1-203.
- [95] M. Małkosza, *Synthesis* **1991**, 103-111.
- [96] (a) P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 613-632.
(b) P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9-21.
(c) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chemie* **1990**, 102, 1006-1019.

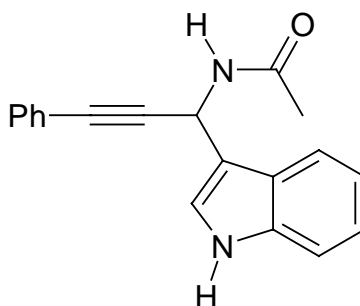
- [97] (a) J. F. Hartwig, *Angew. Chemie* **1998**, *110*, 2154-2177.
(b) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 853-860.
(c) J. Wolfe, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818.
(d) S. Höger, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 102-109.
(e) M. K. Lakshman, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 234-251.
- [98] (a) D. M. T. Chan, K. I. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933-2936.
(b) P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Addams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944.
(c) D. H. R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamssi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 887-890.
(d) A. Y. Fedorov, J.-P. Finet, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2747-2748.
(e) P. Lopez-Alvarado, C. Avendano, J. C. Menendez, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5678-5682.
- [99] A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, VCH Publishers Inc., New York, **1992**.
- [100] (a) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, *Synthesis* **1990**, 431-447.
(b) A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, 709-726.
(c) S. A. Jacobsen, S. Rodbotten, T. Benneche, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1999**, *22*, 3265-3268.
- [101] S.-K. Kang, S.-H. Lee, D. Lee, *Synlett* **2000**, 1022-1024.
- [102] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen* (Übers. H. Hopf), 2. Nachdr. d. 1. korrigierten Auflage, VCH Verlag, Weinheim **1990**, 128-133.
- [103] (a) D. L. Boger, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2869-2939.
(b) D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781-794.
(c) D. L. Boger, S. M. Weinreb in *Organic Chemistry Vol. 47: Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Acad. Press, New York **1987**.

- [104] T. Sugita, J. Koyama, K. Tagahara, Y. Suzuta, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2789-2791.
- [105] V. N. Charushin, B. van Veldhuizen, H. C. van der Plas, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6499-6510.
- [106] N. N. Mochulskaya, A. A. Andreiko, V. N. Charushin, B. V. Shulgin, D. V. Raikov, V. I. Solomonov, *Mendeleev Comm.* **2001**, 19-21.
- [107] A. E. Frissen, A. T. M. Marcelis, G. Geurtsen, D. A. de Bie, H. C. van der Plas, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5151-5162.
- [108] E. C. Taylor, J. E. Macor, L. G. French, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1807-1812.
- [109] C.-P. Drexel, *Dissertation*, TU Darmstadt **1999**.
- [110] (a) R. Huisgen, *Angew. Chemie* **1963**, *75*, 603-637.
(b) R. Huisgen, *Angew. Chemie* **1963**, *75*, 742-754.
(c) [33] S. 1043-1049.
- [111] (a) T. Uchida, K. Matsumoto, *Synthesis* **1976**, 209-236.
(b) F. J. Swinbourne, J. H. Hunt, G. Klinkert, *Adv. Heterocyclic Chem.* **1978**, *23*, 103-170.
- [112] V. Boekelheide, K. Fahrenholtz, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 458-462.
- [113] [102] S. 172-188.
- [114] K. Matsumoto, T. Uchida, H. Konishi, Y. Watanabe, K. Aoyama, M. Asahi, *Chem. Lett.* **1987**, 807-808.
- [115] A. de la Hoz, J. L. G. de Paz, E. Díez-Barra, J. Elguero, C. Pardo, *Heterocycles* **1986**, *24*, 3473-3476.

- [116] T. Uchida, K. Aoyama, Y. Miyakoshi, *J. Heterocyclic Chem.* **2001**, 38, 371-377.
- [117] E. Díez-Barra, J. Elguero, C. Pardo, *Heterocycles* **1984**, 22, 1335-1337.
- [118] R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl, H. Huber, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2526-2545.
- [119] S. Nagai, T. Ueda, *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, 37, 1663-1664.
- [120] W. Reppe, N. v. Kutepow, A. Magin, *Angew. Chemie* **1969**, 81, 717-723.
- [121] F. Mao, D. M. Schut, D. R. Tyler, *Organometallics* **1996**, 15, 4770-4775.
- [122] H. Moehrle, M. Pycior, *Arch. Pharm.* **1995**, 328, 377-380.
- [123] (a) M. Cariou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1829-1830.
(b) M. Bremond, G. J. Martin, M. Cariou *Org. Magn. Res.* **1978**, 11, 433-437.
- [124] (a) J. A. Pople, H. B. Schlegel, R. Krishnan, D. DeFrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. F. Whiteside, R. F. Hout, W. J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1981**, 15, 269-278.
(b) J. B. Foresman, M. J. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods: A Guide to Using Gaussian*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1993**.

VI Anhang – Röntgenstrukturanalysen

Struktur Nr. 1: *N*-[1-(1'*H*-Indol-3'-yl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-acetamide (**93a**)



93a

Summenformel:	$C_{19}H_{16}N_2O$	($M = 288.37$)
Wellenlänge:	Mo K_{α} -Strahlung (0.71093 Å)	
Kristallsystem:	Monoklin	
Raumgruppe:	C2/c	
Gitterkonstanten:	$a = 34.780(1)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$
	$b = 4.960(2)$ Å	$\beta = 128.71(3)^{\circ}$
	$c = 22.671(7)$ Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle:	$3052(2)$ Å ³	
Moleküleinheiten pro Elementarzelle:	8	
Dichte (berechnet):	1.255 g/cm ³	
Vermessene Reflexe:	5071	
R-Faktor:	0.0683	
R_w -Faktor:	0.1051	
Strukturauflösung:	SHELXS-86	
Datenreduktion:	Stoe X-RED	
Auswertung und Verfeinerung:	SHELXL-93	
Graphik:	PLUTON-93	

Bemerkungen: H-Atome am fehlgeordneten Phenylring geometrisch positioniert, alle anderen aus Differenzfouriersynthese gefunden.

Intermolekulare H-Brücken: H(4)N-N(4) und H(11)N-O(13).

Durchgeführte Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$

#2: $x, y+1, z$

Tabelle 1: Atomkoordinaten [$\cdot 10^{-4}$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$]

	x	y	u	U (eq)
C(1)	3850(1)	2678(12)	8843(3)	55(1)
C(2)	3400(1)	1201(9)	8620(2)	49(1)
C(3)	3180(1)	-887(10)	8125(3)	59(1)
N(4)	2771(1)	-1635(10)	8062(3)	68(1)
C(5)	2734(1)	-67(11)	8520(2)	61(1)
C(6)	2382(2)	-47(15)	8618(3)	80(2)
C(7)	2429(2)	1889(19)	9095(4)	95(2)
C(8)	2823(2)	3697(14)	9474(3)	88(2)
C(9)	3170(2)	3670(13)	9370(3)	70(1)
C(10)	3128(1)	1748(11)	8884(2)	56(1)
N(11)	4283(1)	1985(7)	9608(3)	56(1)
C(12)	4567(1)	3799(10)	10133(3)	54(1)
O(13)	4488(1)	6230(6)	10027(2)	76(1)
C(14)	4994(2)	2689(15)	10889(3)	67(2)
C(15)	3931(1)	2386(15)	8282(2)	62(2)
C(16)	3971(1)	2126(16)	7805(3)	65(2)
C(17)	4023(2)	1825(12)	7231(3)	59(2)
C(18A)	4047(4)	4091(28)	6928(7)	77(4)
C(18B)	4514(3)	2011(31)	7410(5)	81(4)
C(19A)	4068(4)	3719(29)	6350(8)	79(4)
C(19B)	4571(3)	1803(36)	6855(5)	88(5)
C(20)	4118(2)	1337(16)	6108(4)	97(2)
C(21A)	4021(4)	-890(33)	6410(8)	89(4)
C(21B)	3708(4)	1227(28)	5930(6)	75(3)
C(22A)	3977(4)	-725(26)	6982(7)	71(4)
C(22B)	3657(3)	1415(26)	6474(5)	59(3)
H(1)	3808(12)	4606(104)	8853(30)	66
H(3)	3275(11)	-1847(101)	7797(21)	70
H(4N)	2614(14)	-3296(110)	7810(24)	82
H(6)	2105(15)	-1230(116)	8321(26)	96
H(7)	2209(16)	1845(154)	9216(30)	115
H(8)	2834(17)	4777(140)	9832(29)	105
H(9)	3473(13)	4895(103)	9651(24)	84
H(11N)	4363(13)	301(102)	9694(31)	67
H(14A)	5051(12)	441(111)	11009(30)	81
H(14B)	5286(13)	3176(102)	10982(23)	81
H(14C)	4914(12)	3042(130)	11198(23)	81
H(18A)	4050(4)	5797(28)	7100(7)	93
H(18B)	4793(3)	2276(31)	7909(5)	97
H(19A)	4045(4)	5259(29)	6096(8)	95
H(19B)	4875(3)	1952(36)	6959(5)	105
H(20)	4202(2)	1164(16)	5793(4)	116
H(21A)	3985(4)	-2586(33)	6206(8)	106
H(21B)	3433(4)	1016(28)	5426(6)	90
H(22A)	3922(4)	-2210(26)	7170(7)	85
H(22B)	3338(3)	1247(26)	6316(5)	71

Tabelle 2: Bindungslängen [Å]

C(1)-N(11)	1.460(6)	O(13)-N(11)#2	2.951(5)
C(1)-C(15)	1.473(9)	C(14)-H(14A)	1.14(6)
C(1)-C(2)	1.500(6)	C(14)-H(14B)	0.93(4)
C(1)-H(1)	0.97(5)	C(14)-H(14C)	0.92(5)
C(2)-C(3)	1.357(6)	C(15)-C(16)	1.178(7)
C(2)-C(10)	1.425(6)	C(16)-C(17)	1.431(8)
C(3)-N(4)	1.387(6)	C(17)-C(18A)	1.35(2)
C(3)-H(3)	1.10(4)	C(17)-C(22A)	1.353(14)
N(4)-C(5)	1.365(6)	C(17)-C(22B)	1.369(10)
N(4)-H(4N)#1	2.26(5)	C(17)-C(18B)	1.493(10)
N(4)-N(4)#1	3.191(4)	C(18A)-C(19A)	1.37(2)
N(4)-H(4N)	0.96(5)	C(18A)-H(18A)	0.93
C(5)-C(6)	1.375(7)	C(18B)-C(19B)	1.392(12)
C(5)-C(10)	1.398(6)	C(18B)-H(18B)	0.93
C(6)-C(7)	1.376(8)	C(19A)-C(20)	1.36(2)
C(6)-H(6)	0.96(5)	C(19A)-H(19A)	0.93
C(7)-C(8)	1.394(10)	C(19B)-C(20)	1.439(11)
C(7)-H(7)	0.96(6)	C(19B)-H(19B)	0.93
C(8)-C(9)	1.367(7)	C(20)-C(21B)	1.215(11)
C(8)-H(8)	0.95(6)	C(20)-C(21A)	1.45(2)
C(9)-C(10)	1.395(6)	C(20)-H(20)	0.93
C(9)-H(9)	1.02(4)	C(21A)-C(22A)	1.40(2)
N(11)-C(12)	1.316(6)	C(21A)-H(21A)	0.93
N(11)-H(11N)	0.86(5)	C(21B)-C(22B)	1.355(13)
C(12)-O(13)	1.227(6)	C(21B)-H(21B)	0.93
C(12)-C(14)	1.504(7)	C(22A)-H(22A)	0.93
O(13)-H(11N)#2	2.10(5)	C(22B)-H(22B)	0.93

Tabelle 3: Bindungswinkel [°]

N(11)-C(1)-C(15)	113.0(4)	C(12)-O(13)-N(11)#2	173.4(6)
N(11)-C(1)-C(2)	111.7(5)	H(11N)#2-O(13)-N(11)#2	4(2)
C(15)-C(1)-C(2)	112.6(5)	C(12)-C(14)-H(14A)	122(2)
N(11)-C(1)-H(1)	105(3)	C(12)-C(14)-H(14B)	109(3)
C(15)-C(1)-H(1)	103(4)	H(14A)-C(14)-H(14B)	101(4)
C(2)-C(1)-H(1)	111(3)	C(12)-C(14)-H(14C)	104(3)
C(3)-C(2)-C(10)	108.1(4)	H(14A)-C(14)-H(14C)	96(6)
C(3)-C(2)-C(1)	125.6(4)	H(14B)-C(14)-H(14C)	126(4)
C(10)-C(2)-C(1)	126.2(5)	C(16)-C(15)-C(1)	176.5(4)
C(2)-C(3)-N(4)	107.6(4)	C(15)-C(16)-C(17)	179.4(6)
C(2)-C(3)-H(3)	130(2)	C(18A)-C(17)-C(22A)	126.5(9)
N(4)-C(3)-H(3)	123(2)	C(18A)-C(17)-C(16)	117.5(9)
C(5)-N(4)-C(3)	110.2(4)	C(22A)-C(17)-C(16)	115.4(9)
C(5)-N(4)-H(4N)#1	87.8(14)	C(22B)-C(17)-C(16)	127.4(5)
C(3)-N(4)-H(4N)#1	84.4(13)	C(22B)-C(17)-C(18B)	111.1(7)
C(5)-N(4)-N(4)#1	82.8(2)	C(16)-C(17)-C(18B)	121.5(5)
C(3)-N(4)-N(4)#1	86.0(3)	C(17)-C(18A)-C(19A)	115.7(14)
H(4N)#1-N(4)-N(4)#1	5.0(14)	C(17)-C(18A)-H(18A)	122.1(7)
C(5)-N(4)-H(4N)	131(4)	C(19A)-C(18A)-H(18A)	122.1(10)

C(3)-N(4)-H(4N)	117(3)	C(19B)-C(18B)-C(17)	122.4(7)
H(4N)#1-N(4)-H(4N)	108(2)	C(19B)-C(18B)-H(18B)	118.8(5)
N(4)#1-N(4)-H(4N)	111(3)	C(17)-C(18B)-H(18B)	118.8(4)
N(4)-C(5)-C(6)	130.0(5)	C(20)-C(19A)-C(18A)	127(2)
N(4)-C(5)-C(10)	107.1(4)	C(20)-C(19A)-H(19A)	116.6(7)
C(6)-C(5)-C(10)	122.9(6)	C(18A)-C(19A)-H(19A)	116.6(10)
C(5)-C(6)-C(7)	116.8(5)	C(18B)-C(19B)-C(20)	113.8(7)
C(5)-C(6)-H(6)	119(3)	C(18B)-C(19B)-H(19B)	123.1(5)
C(7)-C(6)-H(6)	124(3)	C(20)-C(19B)-H(19B)	123.1(5)
C(6)-C(7)-C(8)	121.5(6)	C(21B)-C(20)-C(19B)	126.4(9)
C(6)-C(7)-H(7)	119(5)	C(19A)-C(20)-C(21A)	110.3(9)
C(8)-C(7)-H(7)	119(4)	C(19A)-C(20)-H(20)	124.8(7)
C(9)-C(8)-C(7)	121.2(6)	C(21A)-C(20)-H(20)	124.8(6)
C(9)-C(8)-H(8)	126(3)	C(22A)-C(21A)-C(20)	126(2)
C(7)-C(8)-H(8)	113(4)	C(22A)-C(21A)-H(21A)	117.0(10)
C(9)-C(9)-C(10)	118.5(5)	C(20)-C(21A)-H(21A)	117.0(6)
C(8)-C(9)-H(9)	124(3)	C(20)-C(21B)-C(22B)	119.3(10)
C(10)-C(9)-H(9)	117(3)	C(20)-C(21B)-H(21B)	120.4(6)
C(9)-C(10)-C(5)	119.0(5)	C(22B)-C(21B)-H(21B)	120.4(6)
C(9)-C(10)-C(2)	133.9(4)	C(17)-C(22A)-C(21A)	112.9(14)
C(5)-C(10)-C(2)	107.0(4)	C(17)-C(22A)-H(22A)	123.6(7)
C(12)-N(11)-C(1)	123.2(4)	C(21A)-C(22A)-H(22A)	123.6(10)
C(12)-N(11)-H(11N)	120(3)	C(21B)-C(22B)-C(17)	127.0(9)
C(1)-N(11)-H(11N)	116(4)	C(21B)-C(22B)-H(22B)	116.5(6)
O(13)-C(12)-N(11)	123.0(5)	C(17)-C(22B)-H(22B)	116.5(4)
O(13)-C(12)-C(14)	121.6(5)	N(4)-H(4N)#1-N(4)#1	163(5)
N(11)-C(12)-C(14)	115.4(5)	O(13)-H(11N)#2-N(11)#2	167(6)
C(12)-O(13)-H(11N)#2	170(2)		

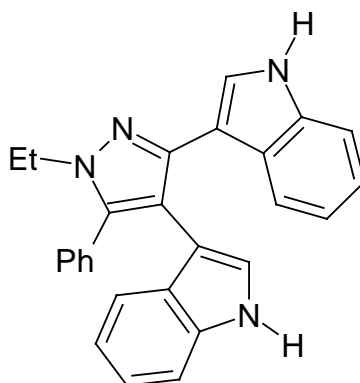
Tabelle 4: Diederwinkel [°]

N(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-106.7(6)	C(2)-C(1)-C(15)-C(16)	24(16)
C(15)-C(1)-C(2)-C(3)	21.6(7)	C(1)-C(15)-C(16)-C(17)	160(90)
N(11)-C(1)-C(2)-C(10)	73.8(6)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18A)	-60(100)
C(15)-C(1)-C(2)-C(10)	-157.9(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(22A)	129(100)
C(10)-C(2)-C(3)-N(4)	1.0(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(22B)	-156(100)
C(1)-C(2)-C(3)-N(4)	-178.6(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18B)	23(100)
C(2)-C(3)-N(4)-C(5)	-0.9(5)	C(22A)-C(17)-C(18A)-C(19A)	-6(2)
C(2)-C(3)-N(4)-H(4N)#1	84.7(13)	C(22B)-C(17)-C(18A)-C(19A)	-50.1(11)
C(2)-C(3)-N(4)-N(4)#1	80.0(3)	C(16)-C(17)-C(18A)-C(19A)	-176.2(8)
C(3)-N(4)-C(5)-C(6)	177.8(5)	C(18B)-C(17)-C(18A)-C(19A)	67.8(12)
H(4N)#1-N(4)-C(5)-C(6)	94.6(12)	C(18A)-C(17)-C(18B)-C(19B)	-67(2)
N(4)#1-N(4)-C(5)-C(6)	94.8(5)	C(22A)-C(17)-C(18B)-C(19B)	62(2)
C(3)-N(4)-C(5)-C(10)	0.4(4)	C(22B)-C(17)-C(18B)-C(19B)	1(2)
H(4N)#1-N(4)-C(5)-C(10)	-82.9(11)	C(16)-C(17)-C(18B)-C(19B)	-178(2)
N(4)#1-N(4)-C(5)-C(10)	-82.7(3)	C(17)-C(18A)-C(19A)-C(20)	-7(2)
N(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-176.5(5)	C(17)-C(18B)-C(19B)-C(20)	-1(3)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	0.6(7)	C(18A)-C(19A)-C(20)-C(21B)	69(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.6(8)	C(18A)-C(19A)-C(20)-C(19B)	-67.0(14)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2.0(9)	C(18A)-C(19A)-C(20)-C(21A)	15(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.3(8)	C(18B)-C(19B)-C(20)-C(21B)	3(2)

C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	0.3(6)	C(18B)-C(19B)-C(20)-C(19A)	60(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(2)	176.9(5)	C(18B)-C(19B)-C(20)-C(21A)	-52(2)
N(4)-C(5)-C(10)-C(9)	177.7(4)	C(21B)-C(20)-C(21A)-C(22A)	-73.0(14)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	0.0(6)	C(19A)-C(20)-C(21A)-C(22A)	-12(2)
N(4)-C(5)-C(10)-C(2)	0.3(4)	C(19B)-C(20)-C(21A)-C(22A)	59.6(14)
C(6)-C(5)-C(10)-C(2)	-177.4(4)	C(19A)-C(20)-C(21B)-C(22B)	-60(2)
C(3)-C(2)-C(10)-C(9)	-177.7(4)	C(19B)-C(20)-C(21B)-C(22B)	-4(2)
C(1)-C(2)-C(10)-C(9)	1.9(7)	C(21A)-C(20)-C(21B)-C(22B)	62(2)
C(3)-C(2)-C(10)-C(5)	-0.8(4)	C(18A)-C(17)-C(22A)-C(21A)	8.0(14)
C(1)-C(2)-C(10)-C(5)	178.8(4)	C(22B)-C(17)-C(22A)-C(21A)	57.5(10)
C(15)-C(1)-N(11)-C(12)	104.6(7)	C(16)-C(17)-C(22A)-C(21A)	178.7(8)
C(2)-C(1)-N(11)-C(12)	-127.2(6)	C(18B)-C(17)-C(22A)-C(21A)	-56.4(11)
C(1)-N(11)-C(12)-O(13)	0.9(10)	C(20)-C(21A)-C(22A)-C(17)	2(2)
C(1)-N(11)-C(12)-C(14)	179.5(5)	C(20)-C(21B)-C(22B)-C(17)	3(3)
N(11)-C(12)-O(13)-H(11N)#2	-59(6)	C(18A)-C(17)-C(22B)-C(21B)	62(2)
C(14)-C(12)-O(13)-H(11N)#2	123(6)	C(22A)-C(17)-C(22B)-C(21B)	-79(2)
N(11)-C(12)-O(13)-N(11)#2	-48(3)	C(16)-C(17)-C(22B)-C(21B)	177.5(14)
C(14)-C(12)-O(13)-N(11)#2	134(2)	C(18B)-C(17)-C(22B)-C(21B)	-1(2)
N(11)-C(1)-C(15)-C(16)	152(15)		

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	53(2)	46(3)	50(2)	5(3)	25(2)	-1(2)
C(2)	56(2)	40(2)	43(2)	4(3)	28(2)	3(2)
C(3)	59(2)	55(3)	49(2)	-3(4)	28(2)	-3(2)
N(4)	64(2)	68(3)	54(3)	-2(3)	28(2)	-12(2)
C(5)	59(2)	65(4)	45(2)	7(4)	27(2)	1(3)
C(6)	69(3)	93(5)	75(3)	14(5)	43(3)	0(3)
C(7)	90(4)	126(7)	93(4)	25(7)	68(4)	21(5)
C(8)	109(4)	92(5)	75(4)	3(5)	63(3)	18(4)
C(9)	84(3)	70(3)	60(3)	8(4)	46(3)	11(3)
C(10)	55(2)	56(3)	38(2)	9(3)	20(2)	4(3)
N(11)	53(2)	40(2)	45(2)	3(3)	17(2)	-3(2)
C(12)	51(2)	58(3)	58(3)	5(3)	37(2)	-4(2)
O(13)	86(2)	43(2)	77(3)	-4(3)	40(2)	-2(2)
C(14)	57(2)	75(4)	51(3)	-1(4)	25(2)	-8(3)
C(15)	57(2)	61(4)	53(3)	2(4)	28(2)	-3(3)
C(16)	60(2)	62(4)	63(3)	4(5)	35(2)	0(3)
C(17)	62(2)	47(3)	60(3)	1(4)	34(2)	-2(2)
C(18A)	82(6)	60(7)	80(9)	-15(9)	46(7)	-7(6)
C(18B)	65(4)	102(10)	69(6)	-14(10)	39(5)	-3(6)
C(19A)	106(7)	63(8)	83(10)	19(9)	67(7)	13(7)
C(19B)	76(5)	121(12)	91(7)	4(12)	64(5)	13(7)
C(20)	132(5)	91(5)	86(4)	9(5)	77(4)	26(5)
C(21A)	122(8)	74(9)	90(9)	-9(10)	76(8)	5(8)
C(21B)	85(6)	69(8)	64(6)	-10(8)	44(5)	5(6)
C(22A)	96(6)	68(8)	70(8)	2(9)	62(6)	-8(7)
C(22B)	64(4)	62(7)	55(5)	-4(7)	38(5)	3(5)

Struktur Nr. 2: 1-Ethyl-3,4-bis-(indol-3'-yl)-5-phenyl-pyrazol (**126a**)**126a**

Summenformel:	$C_{27}H_{22}N_4$	(M = 402.53)
Wellenlänge:	Mo K_{α} -Strahlung (0.71093 Å)	
Kristallsystem:	Monoklin	
Raumgruppe:	P21/c	
Gitterkonstanten:	$a = 9.986(1)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$
	$b = 24.439(2)$ Å	$\beta = 95.56(1)^{\circ}$
	$c = 8.632(3)$ Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle:	$2096.7(8)$ Å ³	
Moleküleinheiten pro Elementarzelle:	4	
Dichte (berechnet):	1.275 g/cm ³	
Vermessene Reflexe:	3952	
R-Faktor:	0.0417	
R_w -Faktor:	0.1083	
Strukturauflösung:	SHELXS-97	
Datenreduktion:	Stoe X-RED	
Auswertung und Verfeinerung:	SHELXL-97	
Graphik:	PLUTON-93, ORTEP-III	

Bemerkungen: Alle H-Atome aus Differenzfouriersynthese gefunden und verfeinert.

Intermolekulare H-Brücken: N2-H19N

Durchgeführte Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1: x, y, z+1

Tabelle 1: Atomkoordinaten [$\cdot 10^{-4}$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$]

	x	y	u	U (eq)
C(3)	2997(2)	3992(1)	6766(2)	40(1)
C(4)	2633(2)	4275(1)	5345(2)	39(1)
C(5)	2615(2)	4820(1)	5743(2)	42(1)
C(6)	2931(3)	5323(1)	8350(2)	61(1)
C(7)	1611(4)	5395(2)	8976(5)	103(1)
C(8)	3299(2)	3417(1)	7087(2)	42(1)
C(9)	2756(2)	2965(1)	6363(2)	56(1)
C(11)	4322(2)	2649(1)	8151(2)	50(1)
C(12)	4312(2)	3219(1)	8262(2)	41(1)
C(13)	5253(2)	3472(1)	9346(2)	50(1)
C(14)	6148(2)	3150(1)	10242(3)	61(1)
C(15)	6144(2)	2587(1)	10098(3)	66(1)
C(16)	5241(2)	2323(1)	9054(3)	63(1)
C(17)	2420(2)	4069(1)	3722(2)	40(1)
C(18)	3144(2)	4240(1)	2547(2)	49(1)
C(20)	1604(2)	3668(1)	1429(2)	45(1)
C(21)	1402(2)	3708(1)	3039(2)	41(1)
C(22)	332(2)	3423(1)	3569(2)	53(1)
C(23)	-457(2)	3095(1)	2563(3)	65(1)
C(24)	-193(3)	3044(1)	993(3)	68(1)
C(25)	818(2)	3330(1)	413(2)	57(1)
C(26)	2354(2)	5307(1)	4758(2)	43(1)
C(27)	1143(2)	5357(1)	3837(2)	51(1)
C(28)	887(3)	5811(1)	2901(2)	63(1)
C(29)	1824(3)	6213(1)	2856(3)	68(1)
C(30)	3040(3)	6162(1)	3724(3)	69(1)
C(31)	3300(2)	5716(1)	4678(2)	59(1)
N(1)	2954(2)	4851(1)	7313(2)	48(1)
N(2)	3173(2)	4349(1)	7949(2)	48(1)
N(10)	3343(2)	2504(1)	7002(2)	63(1)
N(19)	2661(2)	3996(1)	1170(2)	54(1)
H(6A)	3190(3)	5655(11)	7840(3)	89(8)
H(6B)	3600(2)	5245(9)	9280(3)	78(7)
H(7A)	1620(3)	5718(13)	9630(4)	108(9)
H(7B)	1310(4)	5072(18)	9360(5)	145(16)
H(7C)	900(5)	5484(17)	8000(5)	162(16)
H(9)	2030(2)	2933(8)	5510(3)	63(6)
H(13)	5331(18)	3880(8)	9420(2)	49(5)
H(14)	6820(2)	3312(9)	10960(3)	70(7)
H(15)	6850(3)	2371(11)	10730(3)	84(7)
H(16)	5250(2)	1932(9)	8920(2)	57(6)
H(18)	3876(19)	4505(8)	2610(2)	45(5)
H(22)	140(2)	3459(8)	4630(3)	62(6)
H(23)	-1220(2)	2873(9)	2890(3)	71(7)
H(24)	-730(2)	2795(10)	360(3)	73(7)
H(25)	1030(2)	3292(9)	-700(3)	74(7)
H(27)	470(2)	5055(8)	3850(2)	52(5)
H(28)	10(3)	5841(10)	2330(3)	84(8)

H(29)	1610(3)	6518(11)	2250(3)	80(7)
H(30)	3710(3)	6450(11)	3710(3)	81(7)
H(31)	4120(3)	5679(9)	5220(3)	73(7)
H(10N)	3140(2)	2165(11)	6710(3)	69(7)
H(19N)	2920(2)	4092(10)	270(3)	79(7)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å]

C(3)-N(2)	1.342(2)	C(17)-C(21)	1.430(2)
C(3)-C(4)	1.424(2)	C(18)-N(19)	1.375(2)
C(3)-C(8)	1.457(3)	C(18)-H(18)	0.974(19)
C(4)-C(5)	1.377(2)	C(20)-H(19)	1.360(3)
C(4)-C(17)	1.484(2)	C(20)-C(25)	1.391(3)
C(5)-N(1)	1.367(2)	C(20)-C(21)	1.427(2)
C(5)-C(26)	1.470(2)	C(21)-C(22)	1.390(3)
C(6)-N(1)	1.462(2)	C(22)-C(23)	1.372(3)
C(6)-C(7)	1.483(4)	C(22)-H(22)	0.96(2)
C(6)-H(6A)	0.97(3)	C(23)-C(24)	1.411(3)
C(6)-H(6B)	1.01(3)	C(23)-H(23)	1.00(2)
C(7)-H(7A)	0.97(3)	C(24)-C(25)	1.362(3)
C(7)-H(7B)	0.92(4)	C(24)-H(24)	0.95(3)
C(7)-H(7C)	1.08(5)	C(25)-H(25)	1.01(2)
C(8)-C(9)	1.357(3)	C(26)-C(31)	1.382(3)
C(8)-C(12)	1.445(2)	C(26)-C(27)	1.387(3)
C(9)-N(10)	1.361(3)	C(27)-C(28)	1.382(3)
C(9)-H(9)	0.98(2)	C(27)-H(27)	1.00(2)
C(11)-N(10)	1.370(3)	C(28)-C(29)	1.359(4)
C(11)-C(16)	1.394(3)	C(28)-H(28)	0.97(3)
C(11)-C(12)	1.398(3)	C(29)-C(30)	1.370(4)
C(12)-C(13)	1.404(3)	C(29)-H(29)	0.93(3)
C(13)-C(14)	1.372(3)	C(30)-C(31)	1.377(3)
C(13)-H(13)	1.00(2)	C(30)-H(30)	0.97(3)
C(14)-C(15)	1.382(3)	C(31)-H(31)	0.91(3)
C(14)-H(14)	0.95(2)	N(1)-N(2)	1.352(2)
C(15)-C(16)	1.372(3)	N(2)-H(19N)#1	2.14(3)
C(15)-H(15)	1.00(3)	N(2)-N(19)#1	3.003(2)
C(16)-H(16)	0.96(2)	N(10)-H(10N)	0.88(3)
C(17)-C(18)	1.367(2)	N(19)-H(19N)	0.88(3)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°]

N(2)-C(3)-C(4)	110.05(15)	N(19)-C(20)-C(21)	107.77(15)
N(2)-C(3)-C(8)	118.20(15)	C(25)-C(20)-C(21)	122.00(19)
C(4)-C(3)-C(8)	131.53(15)	C(22)-C(21)-C(20)	118.21(17)
C(5)-C(4)-C(3)	105.31(14)	C(22)-C(21)-C(17)	135.41(15)
C(5)-C(4)-C(17)	123.99(15)	C(20)-C(21)-C(17)	106.36(16)
C(3)-C(4)-C(17)	130.51(16)	C(23)-C(22)-C(21)	119.75(19)
N(1)-C(5)-C(4)	106.97(14)	C(23)-C(22)-H(22)	120.2(13)
N(1)-C(5)-C(26)	122.88(15)	C(21)-C(22)-H(22)	120.1(13)
C(4)-C(5)-C(26)	130.10(15)	C(22)-C(23)-C(24)	120.7(2)

N(1)-C(6)-C(7)	112.6(2)	C(22)-C(23)-H(23)	120.0(13)
N(1)-C(6)-H(6A)	111.2(15)	C(24)-C(23)-H(23)	116.3(13)
C(7)-C(6)-H(6A)	110.7(16)	C(25)-C(24)-C(23)	121.4(2)
N(1)-C(6)-H(6B)	106.6(13)	C(25)-C(24)-H(24)	121.2(14)
C(7)-C(6)-H(6B)	106.3(14)	C(23)-C(24)-H(24)	117.4(14)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109(2)	C(24)-C(25)-C(20)	117.79(19)
C(6)-C(7)-H(7A)	110.3(18)	C(24)-C(25)-H(25)	122.4(13)
C(6)-C(7)-H(7B)	111(3)	C(20)-C(25)-H(25)	119.8(13)
H(7A)-C(7)-H(7B)	118(3)	C(31)-C(26)-C(27)	118.01(18)
C(6)-C(7)-H(7C)	106(2)	C(31)-C(26)-C(5)	121.98(18)
H(7A)-C(7)-H(7C)	105(3)	C(27)-C(26)-C(5)	119.97(17)
H(7B)-C(7)-H(7C)	104(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.5(2)
C(9)-C(8)-C(12)	105.72(16)	C(28)-C(27)-H(27)	120.9(11)
C(9)-C(8)-C(3)	129.16(17)	C(26)-C(27)-H(27)	118.5(11)
C(12)-C(8)-C(3)	125.10(16)	C(29)-C(28)-C(27)	120.5(2)
C(8)-C(9)-N(10)	110.56(17)	C(29)-C(28)-H(28)	121.5(15)
C(8)-C(9)-H(9)	129.9(12)	C(27)-C(28)-H(28)	117.9(15)
N(10)-C(9)-H(9)	119.6(12)	C(28)-C(29)-C(30)	119.7(2)
N(10)-C(11)-C(16)	129.98(19)	C(28)-C(29)-H(29)	118.7(16)
N(10)-C(11)-C(12)	107.33(16)	C(30)-C(29)-H(29)	121.6(16)
C(16)-C(11)-C(12)	122.64(18)	C(29)-C(30)-C(31)	120.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)	118.41(17)	C(29)-C(30)-H(30)	120.3(15)
C(11)-C(12)-C(8)	107.20(15)	C(31)-C(30)-H(30)	119.4(15)
C(13)-C(12)-C(8)	134.30(18)	C(30)-C(31)-C(26)	120.9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	118.8(2)	C(30)-C(31)-H(31)	119.6(15)
C(14)-C(13)-H(13)	119.4(11)	C(26)-C(31)-H(31)	119.4(15)
C(12)-C(13)-H(13)	121.7(11)	N(2)-N(1)-C(5)	111.58(14)
C(13)-C(14)-C(15)	121.6(2)	N(2)-N(1)-C(6)	118.61(15)
C(13)-C(14)-H(14)	120.5(14)	C(5)-N(1)-C(6)	129.25(16)
C(15)-C(14)-H(14)	117.9(14)	C(3)-N(2)-N(1)	106.08(13)
C(16)-C(15)-C(14)	121.5(2)	C(3)-N(2)-H(19N)#1	120.3(7)
C(16)-C(15)-H(15)	119.8(15)	N(1)-N(2)-H(19N)#1	128.1(7)
C(14)-C(15)-H(15)	118.6(15)	C(3)-N(2)-N(19)#1	119.74(12)
C(15)-C(16)-C(11)	117.1(2)	N(1)-N(2)-N(19)#1	126.97(11)
C(15)-C(16)-H(16)	122.4(12)	H(19N)-N(2)-N(19)#1	3.1(6)
C(11)-C(16)-H(16)	120.5(12)	C(9)-N(10)-C(11)	109.15(17)
C(18)-C(17)-C(21)	106.77(15)	C(9)-N(10)-H(10N)	125.8(15)
C(18)-C(17)-C(4)	124.02(17)	C(11)-N(10)-H(10N)	125.0(15)
C(21)-C(17)-C(4)	129.01(15)	C(20)-N(19)-C(18)	109.06(15)
C(17)-C(18)-N(19)	110.00(19)	C(20)-N(19)-H(19N)	127.5(16)
C(17)-C(18)-H(18)	127.7(11)	C(18)-N(19)-H(19N)	1226.(17)
N(19)-C(18)-H(18)	122.3(11)	N(2)-H(19)#1-N(19)#1	169(2)
N(19)-C(20)-C(25)	130.21(17)		

Tabelle 4: Diederwinkel [°]

N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.6(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	2.9(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-173.69(19)	C(17)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.0(2)
N(2)-C(3)-C(4)-C(17)	175.53(18)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.0(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(17)	1.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.2(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	1.2(3)

C(17)-C(4)-C(5)-N(1)	-175.22(16)	N(19)-C(20)-C(25)-C(24)	-179.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(26)	177.65(18)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	1.9(3)
C(17)-C(4)-C(5)-C(26)	2.3(3)	N(1)-C(5)-C(26)-C(31)	57.5(3)
N(2)-C(3)-C(8)-C(9)	151.3(2)	C(4)-C(5)-C(26)-C(31)	-119.6(2)
C(4)-C(3)-C(8)-C(9)	-34.9(3)	N(1)-C(5)-C(26)-C(27)	-124.4(2)
N(2)-C(3)-C(8)-C(12)	-30.9(3)	C(4)-C(5)-C(26)-C(27)	58.5(3)
C(4)-C(3)-C(8)-C(12)	142.94(19)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.6(3)
C(12)-C(8)-C(9)-N(10)	0.5(2)	C(5)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.72(18)
C(3)-C(8)-C(9)-N(10)	178.62(18)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.6(3)
N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.65(17)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	1.2(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.1(3)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-2.1(4)
N(10)-C(11)-C(12)-C(8)	-1.6(2)	C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	1.1(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(8)	175.97(18)	C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	0.7(3)
C(9)-C(8)-C(12)-C(11)	0.7(2)	C(5)-C(26)-C(31)-C(30)	178.80(19)
C(3)-C(8)-C(12)-C(11)	-177.54(16)	C(4)-C(5)-N(1)-N(2)	-0.9(2)
C(9)-C(8)-C(12)-C(13)	177.1(2)	C(26)-C(5)-N(1)-N(2)	-178.56(16)
C(3)-C(8)-C(12)-C(13)	-1.2(3)	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	-172.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.4(3)	C(26)-C(5)-N(1)-C(6)	10.3(3)
C(8)-C(12)-C(13)-C(14)	-175.6(2)	C(7)-C(6)-N(1)-N(2)	-82.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.2(3)	C(7)-C(6)-N(1)-C(5)	88.5(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.2(4)	C(4)-C(3)-N(2)-N(1)	-1.1(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.4(4)	C(8)-C(3)-N(2)-N(1)	174.06(16)
N(10)-C(11)-C(16)-C(15)	178.0(2)	C(4)-C(3)-N(2)-H(19N)#1	154.8(8)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	1.1(3)	C(8)-C(3)-N(2)-H(19N)#1	-30.1(8)
C(5)-C(4)-C(17)-C(18)	54.1(3)	C(4)-C(3)-N(2)-N(19)#1	151.25(12)
C(3)-C(4)-C(17)-C(18)	-120.0(2)	C(8)-C(3)-N(2)-N(19)#1	-33.6(2)
C(5)-C(4)-C(17)-C(21)	-120.0(2)	C(5)-N(1)-N(2)-C(3)	1.2(2)
C(3)-C(4)-C(17)-C(21)	65.8(3)	C(6)-N(1)-N(2)-C(3)	173.42(18)
C(21)-C(17)-C(18)-N(19)	-1.6(2)	C(5)-N(1)-N(2)-H(19N)#1	-152.1(8)
C(4)-C(17)-C(18)-N(19)	-176.84(16)	C(6)-N(1)-N(2)-H(19N)#1	20.1(8)
N(19)-C(20)-C(21)-C(22)	177.46(16)	C(5)-N(1)-N(2)-N(19)#1	-148.48(13)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-3.9(3)	C(6)-N(1)-N(2)-N(19)#1	23.8(2)
N(19)-C(20)-C(21)-C(17)	-1.18(19)	C(8)-C(9)-N(10)-C(11)	-1.5(2)
C(25)-C(20)-C(21)-C(17)	177.42(16)	C(16)-C(11)-N(10)-C(9)	-175.4(2)
C(18)-C(17)-C(21)-C(22)	-176.6(2)	C(12)-C(11)-N(10)-C(9)	1.9(2)
C(4)-C(17)-C(21)-C(22)	-1.7(3)	C(25)-C(20)-N(19)-C(18)	-178.21(19)
C(18)-C(17)-C(21)-C(20)	1.7(2)	C(21)-C(20)-N(19)-C(18)	0.2(2)
C(4)-C(17)-C(21)-C(20)	176.61(16)	C(17)-C(18)-N(19)-C(20)	0.9(2)

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(3)	52(1)	48(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(4)	49(1)	50(1)	19(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	54(1)	50(1)	21(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(6)	100(2)	50(1)	33(1)	-10(1)	3(1)	-3(1)
C(7)	119(3)	96(2)	99(2)	-45(2)	29(2)	13(2)
C(8)	55(1)	48(1)	22(1)	1(1)	3(1)	-4(1)
C(9)	74(1)	54(1)	37(1)	4(1)	-13(1)	-8(1)
C(11)	68(1)	49(1)	33(1)	3(1)	-2(1)	-7(1)
C(12)	52(1)	47(1)	25(1)	2(1)	5(1)	-3(1)

C(13)	59(1)	52(1)	39(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(14)	62(1)	67(1)	52(1)	0(1)	-12(1)	-3(1)
C(15)	71(1)	66(1)	56(1)	12(1)	-12(1)	5(1)
C(16)	86(2)	49(1)	53(1)	8(1)	-5(1)	2(1)
C(17)	52(1)	48(1)	20(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(18)	58(1)	64(1)	26(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(20)	59(1)	52(1)	22(1)	-2(1)	-3(1)	15(1)
C(21)	54(1)	49(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	8(1)
C(22)	59(1)	67(1)	32(1)	4(1)	-2(1)	0(1)
C(23)	64(1)	76(2)	52(1)	6(1)	-14(1)	-11(1)
C(24)	80(2)	69(1)	47(1)	-9(1)	-26(1)	1(1)
C(25)	73(1)	65(1)	30(1)	-7(1)	-14(1)	17(1)
C(26)	57(1)	47(1)	25(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(27)	56(1)	62(1)	37(1)	9(1)	5(1)	-2(1)
C(28)	70(1)	75(2)	43(1)	15(1)	2(1)	13(1)
C(29)	105(2)	54(1)	43(1)	13(1)	7(1)	7(1)
C(30)	100(2)	57(1)	50(1)	7(1)	10(1)	-23(1)
C(31)	68(1)	67(1)	41(1)	5(1)	-2(1)	-16(1)
N(1)	74(1)	47(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
N(2)	73(1)	49(1)	21(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(10)	93(1)	43(1)	48(1)	2(1)	-17(1)	-13(1)
N(19)	69(1)	76(1)	18(1)	1(1)	7(1)	6(1)

Michael Mättner
Schloßgartenstr. 51

Darmstadt, 05.05.2003

64289 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



Michael Mättner
Schloßgartenstr. 51

Darmstadt, 05.05.2003

64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



Michael Stefan Mättner
Schloßgartenstr. 51
64289 Darmstadt

Lebenslauf

Geboren am 19.05.1972 in Darmstadt
Ledig
Deutsche Staatsangehörigkeit

Schulbildung

08.1978-06.1982	Grundschule, Schloßschule in Gräfenhausen
08.1982-06.1984	Förderstufe, Hessenwaldschule in Gräfenhausen
08.1984-06.1991	Gymnasium Eleonorenschule in Darmstadt mit Abschluß Abitur

Zivildienst

01.1998-01.1999	Johanniter Unfallhilfe, Griesheim; Mobiler sozialer Hilfsdienst
-----------------	---

Hochschulbildung

10.1991-09.1993	Grundstudium Chemie-Diplom, TU Darmstadt
10.1993-12.1997	Hauptstudium Chemie-Diplom, TU Darmstadt
03.1997-12.1997	Diplomarbeit im Arbeitskreis Neunhoeffer, Thema: „Synthese anellierter Heterocyclen: Versuche zur Darstellung von 3-Aza-bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,6-tetraenen“
08.12.1997	Abschluß als Diplom-Ingenieur Chemie
seit 04.1999	Promotion im Arbeitskreis Neunhoeffer, TU Darmstadt, Thema: „Synthese und Reaktionen von 1,2,3-Triaziniumsalzen“

Berufstätigkeit

seit 04.1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Inst. für Organische Chemie
--------------	---

Darmstadt, 05.05.2003

